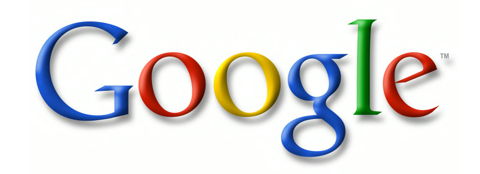
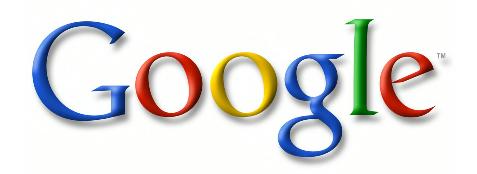




GUSTAV TAMMANN

LEHRBUCH DER METALLOGRAPHIE


1837
ARTES
SCIENTIA
LIBRARY
VERITAS
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





LEHRBUCH
DER
METALLOGRAPHIE

CHEMIE UND PHYSIK DER METALLE UND IHRER LEGIERUNGEN

VON

GUSTAV TAMMANN

DIREKTOR DES INSTITUTS FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE IN GÖTTINGEN

MIT 205 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG UND HAMBURG
VERLAG VON LEOPOLD VOSS
1914

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort.

Entsprechend dem Aufschwunge metallographischer Forschung sind in den letzten Jahren eine Reihe von Lehrbüchern der Metallographie erschienen, welche die erhaltenen Resultate weiteren Kreisen vermitteln.

Der Verfasser hat längere Zeit mit der Abfassung eines solchen Buches gezögert, weil ihm eine Fundamentalfrage, nämlich die nach den Ursachen der Eigenschaftsänderungen metallischer Körper bei ihrer Bearbeitung, nicht hinreichend geklärt schien.

Erst nachdem es gelungen war, dieses Rätsel zu lösen, wurde die Abfassung einer Übersicht des Erreichten unternommen.

Die den Forscher leitenden Ideen hervorzuheben, war der Verfasser besonders bestrebt.

Die Arbeiten des vom Verfasser geleiteten Institutes auf dem Gebiete der Metallographie sind vom Verein deutscher Ingenieure mehrfach unterstützt worden. Für diese nicht zu entbehrende Beihilfe ist er dem Verein zu dauerndem Danke verbunden.

Die Korrekturen hat Herr Dr. F. Körber im Verein mit den Herren Dr. M. Werner und Dr, S. Kyropoulos besorgt.

Göttingen, im März 1914.

G. Tammann.

Inhaltsverzeichnis.

II. Die Zweistoffsysteme.

III. Die Dreistoffsysteme.

Einleitung.

Unter dem Wort „Legierung" verstand man vor 30 bis 40 Jahren wahrscheinlich etwas dem Glase Analoges, jedenfalls ein inniges Gemenge zweier chemisch verschiedener Stoffe. Über den Aufbau dieser Gemenge gingen die Ansichten weit auseinander, und da präzise Vorstellungen über die Begriffe des isotrop-amorphen und des anisotropen Zustandes und ihrer Beziehungen zueinander fehlten, so ist es schwierig, zu ermitteln, welches die landläufigen Ansichten über den Aufbau metallischer Körper waren. Daß manche Metalle und Legierungen ein wenigstens teilweise kristallinisches Gefüge haben, war schon früher beim Auflösen derselben in Säuren aufgefallen. Ob aber diese kristallinischen Gebilde der Legierungen aus den reinen Metallen bestehen, aus denen die Legierung erschmolzen ist, oder ob sie als Verbindungen derselben oder als Mischkristalle aufzufassen sind, und wieviel von der Legierung aus solchen kristallinischen Körpern und wieviel derselben aus einer „magmatischen" Grundsubstanz besteht, darüber gingen die Ansichten sehr auseinander, weil man über keine Methoden verfügte, diese Fragen zu entscheiden.

Erst nachdem sich die Lehre vom heterogenen Gleichgewicht entwickelt hatte, und die Messung hoher Temperaturen leicht und sicher vorgenommen werden konnte, waren die Elemente zur Entscheidung jener Fragen gegeben. Diese betreffen aber nicht nur die Legierungen, sondern alle festen, durch einen Schmelzprozeß gewonnenen Körper, vor allem auch die plutonischen Gesteine und zahllose Kunstprodukte. In dieser Richtung der Chemie neue Wege gewiesen zu haben, ist das Verdienst von B. Roozeboom und H. Le Chatelier.

Die analytische Chemie hatte sich unter den Händen von Ber-

zelius und seinen Nachfolgern so weit entwickelt, daß die Ermittelung der Gesamtzusammensetzung eines Körpers keine wesentlichen Schwierigkeiten bot. Nicht aber konnten die einzelnen kristallinischen Bestandteile der Körper in ihrer Zusammensetzung und Menge erkannt werden.

Der Petrograph und Mineraloge hatte zu diesem Zweck die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe eingeführt und suchte die Trennung der einzelnen Kristallarten behufs ihrer Analyse durch Schlemmen oder Schwebenlassen in schweren Flüssigkeiten zu erzielen. Der präparativ arbeitende Chemiker griff zur Rückstandsanalyse oder suchte die Zusammensetzung der in Hohlräumen seiner Schmelzprodukte zufällig gebildeten kleinen Kristalle zu ermitteln.

Diese zeitraubenden Methoden führten aber nicht immer zum Ziel, besonders die Rückstandsanalyse gab zu vielen Irrtümern Anlaß. An eine systematische Untersuchung des Verhaltens zweier Körper, z. B. zweier Elemente, zueinander war eigentlich nicht zu denken. Auch an Mitteln, die betreffenden Resultate übersichtlich darzustellen, fehlte es.

Erst die Untersuchung der Salzhydrate, die Feststellung ihrer Löslichkeitskurven, ebnete den Weg. Man erarbeitete die ersten Zustandsdiagramme. Diese gaben eine Übersicht über die Gleichgewichtstemperaturen zwischen dem Hydrat und seiner gesättigten Lösung in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. Man erkannte, daß jedem Hydrat eine bestimmte Löslichkeitskurve entspricht.

Diese Erkenntnis suchte man zur Erforschung des Verhaltens der Metalle zueinander zu verwerten.

Anfangs legte man ein zu großes Gewicht auf die Festlegung der Gleichgewichtskurven, welche die Gleichgewichte einer Kristallart mit einer Reihe von Schmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung der Schmelze beschreiben. Es stellte sich aber bald heraus, daß die Vorgänge beim Ende der Kristallisation, die in binären Mischungen häufig mit Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen der Schmelze und zwei Kristallarten abschließt, viel sicherer zu ermitteln sind, und daß sich aus ihnen die wichtigsten Schlüsse über die Zusammensetzung der an diesen Gleichgewichten beteiligten Verbindungen und gesättigten Mischkristalle ziehen lassen.

In dieser Weise entstand die thermische Analyse, welche die Verteilung der Metalle, aus denen eine Legierungsreihe besteht, in ihren Strukturelementen und die Abhängigkeit der Menge und der Natur dieser Strukturelemente von der Gesamtzusammensetzung der Legierungen zu bestimmen lehrte. Die Resultate der thermischen Analyse können durch die mikroskopische Untersuchung der Legierungen kontrolliert werden. Die thermische Analyse beschreibt die Entstehungsgeschichte der Legierungen, die mikroskopische Analyse stellt den Aufbau der fertigen Legierung bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Die Resultate dieser Untersuchungen faßt das Zustandsdiagramm zusammen. Aus diesem Zustandsdiagramme, dem Temperatur-Konzentrationsdiagramm, können für eine Schmelze beliebiger Zusammensetzung die bei ihrer Abkühlung eintretenden Vorgänge der Kristallisation und eventuelle Reaktionen zwischen den entstandenen Kristallen und ihrer Schmelze oder zwischen den entstandenen Kristallarten in qualitativer und quantitativer Hinsicht abgelesen werden.

Mit Hilfe dieser Methoden konnte dann eine alte Aufgabe der Chemie, die Feststellung des gegenseitigen Verhaltens der chemischen Elemente in binären Mischungen, gefördert werden.

Nachdem so für die Chemie der Legierungen ein sicherer Grund geschaffen war, konnte zur Lösung einer anderen Aufgabe, der Feststellung physikalischer Eigenschaften der Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, geschritten werden.

Für diese Abhängigkeit ist der Aufbau der Legierungen von grundlegender Bedeutung. Bei binären Legierungen hat man die Legierungsreihen, welche aus zwei Kristallarten bestehen, von denen zu unterscheiden, welche nur eine einzige Kristallart enthalten. In der Regel ändern sich die Eigenschaften von Legierungen mit zwei Kristallarten linear mit der Zusammensetzung und die der Legierungen mit einer Kristallart auf einer Kurve. Man braucht also nur die Eigenschaften einzelner singulärer Legierungen, die nur aus den Kristallen der Metallverbindungen oder den gesättigten Mischkristallen bestehen, zu kennen, um einen Überblick über die Abhängigkeit der Eigenschaften für die ganze Legierungsreihe zu haben.

Den Metallen und ihren Legierungen kommt eine ganz besondere Eigentümlichkeit zu. Bei ihrer Bearbeitung durch Schmieden, Walzen, Recken usw. ändern sich nämlich ihre Eigenschaften infolge der hierdurch hervorgerufenen Deformationen.

Diese Änderungen sind für verschiedene Eigenschaften sehr verschieden. Sehr erheblich ist die Änderung bei den elastischen Eigenschaften, der Zug-, Druck- und Biegefestigkeit, weniger erheblich bei der magnetischen Permeabilität ferromagnetischer Körper und bei dem elektrischen Leitvermögen und sehr viel kleiner beim Energieinhalt und beim Volumen.

Änderungen der Eigenschaften kommen nur bei Deformationen von Kristallaggregaten vor, sie fehlen den isotrop-amorphen Körpern, und es kann gezeigt werden, daß diese Änderungen der Eigenschaften eine notwendige Folge des Aufbaues der Metalle und ihrer Legierungen aus einzelnen Kristallen ist.

Eine weitere Eigentümlichkeit metallischer Körper ist die, daß ihre Oberflächenspannung schon bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes ihrer Kristalle die Zug-, Druck- und Biegefestigkeit derselben zu überwinden vermag. Die Folge hiervon sind zwei Erscheinungen. Metallische Kristalle, die sich bei einer hinreichend hohen Temperatur aus ihren Lösungen bilden, sind häufig nicht von Ebenen begrenzt, sondern von gekrümmten Flächen, den Flächen von Ellipsoiden oder Kugeln. Außerdem treten in deformierten, metallischen Kristallkonglomeraten beim Erhitzen Vergrößerungen und Änderungen des Kristallkorns ein. Durch diesen Vorgang der Rekristallisation, der durch die Oberflächenspannung der Kristallkörner bedingt wird, stellen sich die ursprünglichen Werte der bei der Deformation veränderten Eigenschaften wieder her.

Als der Verfasser vor 10 Jahren die metallischen Körper in den Bereich seiner Untersuchungen zu ziehen begann, hatten in Frankreich Osmond und Le Chatelier, in England Roberts-Austen, Heycock und Neville die ersten Fundamente der Metallographie gelegt. In Deutschland wurde das Gebiet von Heyn in Charlottenburg eifrig gepflegt. Bald erweiterte sich der Kreis der Mitarbeiter, besonders durch Gründung neuer Institute, wie des mit außerordentlichen Hilfsmitteln versehenen Institutes in Aachen durch

Wüst. So sind jetzt auch in Deutschland zahlreiche leistungsfähige Mitarbeiter am Werk, welche unsere Erfahrungen eifrig erweitern.

Es wachsen also die Erfahrungen auf dem Gebiete der Metallographie ungleich schneller als vor einem Jahrzehnt, und insbesondere mehren sich die Arbeiten, welche Fragen behandeln, die in der Praxis entstanden sind.

Es lag dem Verfasser fern, auch auf diese einzugehen. Der Kreis des vorliegenden Lehrbuches kann als die Theorie der Metallkunde bezeichnet werden.

Es kam in erster Linie darauf an, die leitenden Gesichtspunkte hervorzuheben und einen Überblick über das Erreichte zu geben. Infolgedessen sind von den Zustandsdiagrammen der Metallegierungen nur verhältnismäßig wenige eingehender behandelt worden. Der größte Teil der Zustandsdiagramme ist zuerst in der Zeitschrift für anorganische Chemie veröffentlicht worden. Eine sehr sorgfältige Zusammenstellung dieser Zustandsdiagramme verdankt man K. Bornemann („Die binären Metallegierungen", W. Knapp, Halle 1909).

Auch die Methoden der Temperaturmessung und der mikroskopischen Untersuchung der Legierungen sind hier nicht eingehender behandelt, da dieselben von Goerens und Ruer in dem Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie (Leipzig, Veit & Co., 1913) Bd. III, Metallographie und von Ruer in seiner „Metallographie in elementarer Darstellung" (L. Voss 1907) eingehend behandelt sind. Es kam dem Verfasser, wie gesagt, darauf an, den Anfänger, aber auch den Vorgeschritteneren mit dem Wesen der Metalle und ihrer Legierungen, ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften bekannt zu machen. Dieses Ziel ist wohl nur dann erreichbar, wenn die Lehre vom Gleichgewicht heterogener Systeme, auf der die Legierungskunde wesentlich fußt, nicht zu abstrakt vorgetragen wird. Durch die Darstellung der Flächen des Wärmeinhaltes binärer Systeme wird der Leser etwas tiefer in die Vorgänge bei der Kristallisation binärer Schmelzen eingeführt als durch die Interpretation der Zustandsdiagramme allein.

Das Gebiet der Metallographie berührt drei größere Wissensgebiete, die der Chemie, der Physik und der Kristallographie. Der

chemische Teil der Metallographie ist mit einem Teil der anorganischen Chemie identisch, ihr physikalischer Teil hat mit mehreren Kapiteln der Physik die innigste Berührung und der Polymorphismus, der Isomorphismus der Metalle sowie die Deutung der Änderung der Eigenschaften bei der Bearbeitung metallischer Kristallkonglomerate und ihrer Rekristallisation weisen auf die physikalische Kristallographie.

Durch diese Verwandtschaftsbeziehungen der Metallographie entstehen der Verbreitung ihrer Forschungsresultate einige Schwierigkeiten; die Forschung selbst gewinnt aber dadurch unschätzbare Anregungen.

Das vorliegende Buch unterscheidet sich in mehrfacher Beziehung von dem bisherigen Typus der Lehrbücher der Metallographie. Es war bisher Brauch, die thermische Analyse auseinanderzusetzen und mit ihr die Beschreibung einer Reihe von Zustandsdiagrammen zu verflechten. Anweisungen über die Aufnahme von Abkühlungskurven, die Herstellung von Schliffen und ihre mikroskopische Untersuchung nebst Beschreibung der hierzu nötigen Apparate schlossen sich hieran. Die Eigenschaften der Legierungen wurden als weitere Mittel zur Feststellung des Kleingefüges herangezogen.

Von diesem Verfahren ist der Verfasser in mancher Beziehung abgewichen. Das Buch zerfällt entsprechend dem chemischen Aufbau der behandelten Körper in die Ein-, Zwei-, Drei- und Mehrstoffsysteme. Für diese ist, soweit das Bedürfnis vorlag, der Verlauf der Kristallisation bei der Abkühlung der Schmelzen jener Mischungen beschrieben. Bei den Einstoffsystemen ist auf die den Kristallisationsvorgang regelnden Eigenschaften, die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit und das spontane Kristallisationsvermögen näher eingegangen. Einer kurzen Besprechung der allgemeinen Form des Zustandsdiagrammes folgt eine Darlegung über die Art der Änderung von Eigenschaften bei Änderungen des Aggregatzustandes. Hieran schließt sich die Deutung der merkwürdigen Änderungen der Eigenschaften bei der Bearbeitung der Metalle. Dieses Kapitel dürfte den materialkundigen Ingenieuren von besonderem Interesse sein.

Bei den Zweistoffsystemen wird die thermische Analyse im Sinne des Verfassers durch Beschreibung der typischen, idealisierten

Zustandsdiagramme und der ihnen entsprechenden Flächen des Wärmeinhaltes dargelegt. Hieran knüpft sich die Darlegung des innigen Zusammenhanges zwischen den thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation und der Struktur der Kristallaggregate. Dieser Zusammenhang kann durch Reaktionen im Kristallaggregat gestört werden. Solche Reaktionen treten, wie besonders die Untersuchungen der Mitarbeiter des Verfassers gelehrt haben, sehr viel häufiger auf, als man früher vermutete.

Es sind hier zwei Gruppen von Reaktionen, die reversibeln und die irreversibeln, zu unterscheiden. Letztere sind bisher nur beim Erhitzen der durch Pressen des Pulvers zweier Metalle hergestellten Aggregate gefunden worden.

Ein Überblick über unsere Kenntnisse des Verhaltens der Metalle zueinander beschließt den allgemeinen Teil der Zweistoffsysteme. An diesen schließen sich die Zustandsdiagramme spezieller binärer Systeme, vor allem die der Legierungen des Eisens und des Kupfers.

Die Abhängigkeit der Eigenschaften binärer Legierungen von ihrer Zusammensetzung, welche mit dem Kleingefüge der Legierungen im engsten Zusammenhange stehen muß, ist von etwas anderem Standpunkte behandelt, als es hergebracht ist.

Die Elemente des Kristallisationsverlaufes in Dreistoffsystemen durften nicht vernachlässigt werden, um das, was auf diesem Gebiete bisher gefördert ist, übersehen zu können.

Den Schluß bildet ein Kapitel über die Phasenregel, welches nach reiflicher Überlegung nur hierher gesetzt werden konnte, nachdem der Leser bei Behandlung der Dreistoffsysteme das Bedürfnis nach einer Regelung der mit wachsender Komponentenzahl eintretenden Komplikationen empfunden hat.

Der Verfasser hat die Metallographie im wesentlichen auf Grund eigener Erfahrungen dargestellt. Dem einzelnen Arbeiter wäre es allerdings kaum gelungen, auch im Laufe eines langen Lebens die erlangte Übersicht zu gewinnen. Hierzu bedurfte es einer größeren Zahl geschickter und eifriger Mitarbeiter, welchen es darauf ankam, die Tatsachen ohne Voreingenommenheit festzustellen. Daß das in fast allen Fällen gelungen ist, lehrt die Übereinstimmung der im Göttinger Institut und der in anderen, insbesondere in dem von N. S. Kurnakow geleiteten Institute ausgeführten Arbeiten.

Bei Wiederholung der Ausarbeitung einiger Zustandsdiagramme mit reineren Ausgangsmaterialien und bei besonders eingehender Untersuchung von Fragen, auf die bei der ersten Ausarbeitung hingewiesen wurde, sind allerdings in einigen Fällen Abweichungen sekundärer Natur gefunden worden. Solche Zurechtstellungen sind natürlich zu begrüßen, wenn auch die Form, in der sie zuweilen mitgeteilt wurden, das Verdienst des Wiederholers zu sehr hervorhob. Will man über ein weites Gebiet einen Überblick gewinnen, so wird man sein Ziel um so schneller erreichen, je mehr man seine Aufmerksamkeit auf die Hauptpunkte konzentriert und je mehr man über das Vermögen verfügt, zwischen Haupt- und Nebendingen zu unterscheiden.

I. Die Einstoffsysteme.

A. Der Vorgang der Kristallisation.

1. Die Entstehung der Struktur eines Metalles.

Die reinen, umgeschmolzenen Metalle erweisen sich bei mikroskopischer Untersuchung als Konglomerate dicht zusammengedrängter Polyeder von etwa 0.1 bis 0.01 mm Durchmesser. Diese Polyederchen

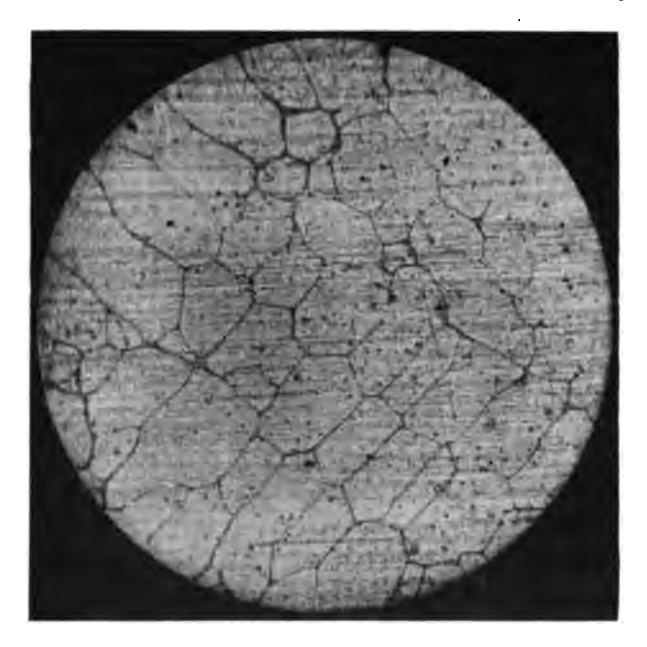


Fig. 1. Geschmolzenes Kupfer, geätzt mit $NH_3 + H_2O_2$. 50 fache Vergrößerung.

haben häufig eine kornförmige Gestalt. Seltener treten, z. B. beim Zn, Sb und Si, größere oder kleinere säulenförmige Kristalle auf.

Ätzt man den polierten Schliff eines aus dem Schmelzfluß erstarrten Metallstückes mit einem geeigneten Ätzmittel, so erkennt

man nach dem Ätzen auf der Schliffebene eine polygonale Zeichnung, hervorgerufen durch feine, fast gerade Linien, die ein Maschwerk bilden (Fig. 1). Die feinen Geraden entsprechen den Schnittlinien der die Polyeder begrenzenden Ebenen mit der Schliffebene.

Die Bildung der Polyederchen vollzieht sich während der Kristallisation in folgender Weise. Bei der Abkühlung einer Schmelze bilden sich Kristallisationszentren, von denen aus die Kristalle entweder als Sphärolithe oder als Kristallpolyeder wachsen können. In beiden Fällen wachsen die Kristalle gegeneinander, so daß sich als Begrenzungen Ebenen ausbilden, die zu den Achsen des Elementarkristalls nicht orientiert sind. Die Grenzebenen der Körner, aus denen die aus der Schmelze auskristallisierten Metalle aufgebaut sind, dürfen also mit Kristallflächen nicht verwechselt werden. Man wird daher jene Gebilde nicht als Kristalle, sondern passend als „Kristallite" bezeichnen und nicht vergessen, daß der Stoff der Kristallite einen anisotropen Aufbau wie ein Kristall besitzt, daß aber die Begrenzungsebenen der Kristallite der Anisotropie des inneren Aufbaues nicht entsprechen. Bei nichtmetallischen Stoffen, Kohlenstoffverbindungen, Salzen und Silikaten, wachsen die Kristallisationszentren bei stärkerer Unterkühlung der Schmelze in der Regel nicht zu wirklichen Kristallpolyedern, sondern zu Sphärolithen aus. Bei geringeren Unterkühlungen und damit verbundenem langsameren Fortschreiten der Kristallisation nimmt aber auch in ihren Schmelzen die Neigung zur Sphärolithenbildung deutlich ab, und da die Unterkühlung in Metallschmelzen sehr selten erheblich ist, so ist Sphärolithenbildung in den Metallschmelzen von vornherein nicht zu erwarten. Diese Vermutung wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß man innerhalb der polygonalen Zeichnung auf den geätzten Schliffen nie Andeutungen einer sphärolithischen Zeichnung findet. Am deutlichsten beweist aber die Orientierung von Gleitebenen, die in den Metallkristalliten leicht erzeugt werden können, daß die Kristallisationszentren der Metalle nicht als Sphärolithe, sondern als wirkliche Kristalle wachsen, aus denen dann zu Ende der Kristallisation die als „Kristallite" bezeichneten Gebilde entstehen.

Die feinen Linien der polyedrischen Zeichnung auf der in geeigneter Weise geätzten Schliffebene entsprechen häufig lamellenartigen Lücken zwischen den einzelnen Kristalliten, die infolge der Kontraktion bei der Kristallisation entstehen. Häufig sammeln sich auf den Berührungsebenen der Kristallite die Beimengungen. Mit wachsendem Gehalt des Metalles an denselben verbreitern sich die Linien.

Zwei Faktoren: das spontane Kristallisationsvermögen und die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, sind auf die Größe des Korns eines Kristallitenkonglomerates von Einfluß. Beide hängen von der Temperatur, der Unterkühlung der Schmelze, ab. Obwohl man ihre Temperaturabhängigkeit in den undurchsichtigen Metallschmelzen nicht direkt verfolgen kann, so kann man sich doch von derselben ein Bild machen, indem man die diesbezüglichen Erfahrungen an anderen Stoffen heranzieht und dann die Änderung der Korngröße in Metallstücken, die bei verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit kristallisierten, untersucht.

2. Das spontane Kristallisationsvermögen und die Glasbildung.

Die Bildung einer neuen Phase in einer schon vorhandenen tritt immer nur in einzelnen Punkten ein, deren Anzahl im Verhältnis zu der der vorhandenen Moleküle außerordentlich klein ist. Die punktförmige Entstehung neuer Phasen kann als eine Demonstration der atomistischen Struktur der Materie aufgefaßt werden. In unterkühlten Flüssigkeiten bilden sich zunächst Elementarkristalle, deren Größe uns unbekannt ist. Man könnte annehmen, daß der erste Moment der Bildung eines Elementarkristalls dadurch bestimmt ist, daß so viele Moleküle, wie zur Besetzung eines Raumgitterelementes notwendig sind, in eine solche Lage zueinander gekommen sind, daß sie eben die Punkte dieses Raumgitterelementes besetzen. Es ist aber zur Kristallisation nicht hinreichend, daß in einer Flüssigkeit zufällig eine Konstellation von Molekülen entsteht, die ihrer Anordnung im Raumgitterelement entspricht. Die Moleküle selbst müssen noch ihren Zustand ändern, sie müssen anisotrop werden, wobei in oder an ihnen unter Energieabgabe polare Kräfte entstehen, welche die anisotropen Moleküle im Verbande des Raumgitters zusammenhalten. In einer unterkühlten Flüssigkeit ruft eine außerordentlich geringe Menge eines Kristalls, der sich in ihr bilden kann, sowie die eines isomorphen Kristalls die Kristallisation hervor. Hieraus folgt, daß ein anisotropes Molekül durch Influenzwirkung isotrope Moleküle veranlaßt, anisotrop zu werden, die dann ihrerseits ihre Gleichgewichtslagen in dem ihrem Anisotropiezustande entsprechenden Raumgitter aufsuchen.

Die Anzahl der in der Einheit des Volumens während der Zeiteinheit sich bildenden Kristallisationszentren mißt das spontane Kristallisationsvermögen. Diese Zahl wollen wir die Kernzahl (K.-Z.)

nennen. Für nichtmetallische Stoffe hat man die Abhängigkeit der Kernzahl von der Temperatur, der Unterkühlung der Schmelze, bestimmt. Für eine Reihe von Stoffen ließ sich zeigen[1], daß die Kernzahl bei Unterkühlungen von etwa 70—100° ein Maximum erreicht und bei noch größeren Unterkühlungen auf den Nullwert sinkt. Bei größeren Unterkühlungen verlieren also nachweislich viele Stoffe die Fähigkeit, spontan zu kristallisieren, und man darf annehmen, daß dieses Verhalten ein ganz allgemeines ist, obwohl man es nicht für jeden Stoff festzustellen vermag. Denn wenn die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit und ebenfalls die Kernzahl groß ist, so ist es nicht möglich, die Temperatur des flüssigen Stoffes vom Schmelzpunkt aus so schnell zu erniedrigen, daß der Stoff in das Temperaturgebiet verschwindender Kernzahl gelangt, bevor er vollständig kristallisiert ist.

Eine Flüssigkeit, die in das Temperaturgebiet verschwindender Kernzahl, unterhalb der Temperatur ihrer maximalen Kernzahl, gebracht worden ist, hat ihr Wesen aber sehr verändert, sie ist ein sprödes Glas geworden. Wird dieses Glas erwärmt, so kann entweder Entglasung[2] eintreten, indem nunmehr die Kristallisation beginnt, oder das Glas erweicht in einem bestimmten Temperaturintervall und geht von Zuständen hoher Viskosität in solche gewöhnlicher Flüssigkeitsviskosität über. Letzteres wird dann stattfinden, wenn die Kernzahl erst im Gebiete wenig viskoser Zustände merklich wird.

In solchen Fällen gelang es zu zeigen, daß sich sowohl der Wärmeinhalt als auch das Volumen beim Durchschreiten des Temperaturintervalles der Erweichung kontinuierlich ändern, ja, beim Betol[3] ändert sich sogar der Ausdehnungskoeffizient in diesem Intervall nicht. Man darf wohl annehmen, daß auch die optischen Eigenschaften, die Dielektrizitätskonstante usw. sich im Erweichungsintervall kontinuierlich ändern. Nur die Viskosität ändert sich im Erweichungsintervall in einer Weise, die an eine diskontinuierliche Art der Änderung erinnert; innerhalb weniger Grade geht die Beweglichkeit der Flüssigkeit verloren, indem sie erstarrt. Fig. 2 soll die beschriebenen Beziehungen zwischen den Änderungen des Wärme-

---

[1] *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, J. A. Barth, 1903. S. 148 und *Zeitschr. f. phys. Chem.* 25, 441 (1898).

[2] *Zeitschr. f. Elektrochemie*, 10, S. 532 (1904).

[3] *Zeitschr. f. phys. Chem.* 28, S. 31 (1899).

inhaltes Q, des Volumens v und der inneren Reibung der Flüssigkeit η_f und des kristallisierten Stoffes η_k verdeutlichen. Beim Schmelzpunkt t_s ändern sich das Volumen und der Wärmeinhalt diskontinuierlich; gleichzeitig sinkt die innere Reibung des Kristalles diskontuierlich auf die innere Reibung der Flüssigkeit. Die Kurve KZ gibt die Abhängigkeit der Kernzahl von der Temperatur wieder. $\triangle t$ ist das Erweichungsintervall, in dem die Viskosität außerordentlich schnell wächst. Es scheint, daß, nachdem bei der Temperatur t_f ein gewisser hoher Grenzwert der Viskosität η erreicht wird, sich dieselbe bei weiterem Sinken der Temperatur nicht mehr erheblich ändert. Die gestrichelten Linien stellen die Volumen- und Energieisobaren der unterkühlten Flüssigkeit dar.

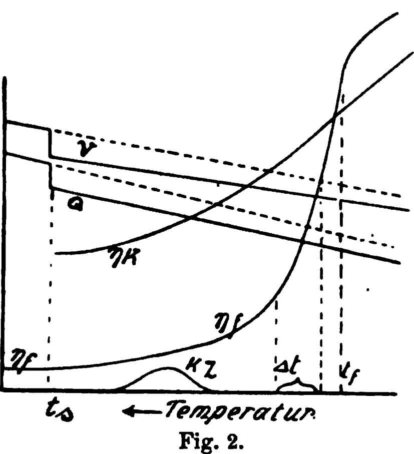


Fig. 2.

Das Erweichen eines Glases ist, um Verwechselungen zu vermeiden, nicht als Schmelzen zu bezeichnen und das Erweichungsintervall eines Glases hat natürlich nichts mit dem Schmelzpunkt, der Gleichgewichtstemperatur eines anisotropen Stoffes mit seiner Schmelze, zu tun. Während der Vorgang des Schmelzens eines anisotropen Stoffes durch die Aufnahme von Schmelzwärme und eine mehr oder weniger starke diskontinuierliche Änderung einer Reihe von Eigenschaften, auch der inneren Reibung, ausgezeichnet ist, fehlen dem Erweichungsintervall diese Kennzeichen; nur die Abnahme der Viskosität erinnert an den Vorgang der Schmelzung eines anisotropen Stoffes. Für einige leicht schmelzbare Stoffe sind in folgender Tabelle[1] die Temperaturen des Beginns der Erweichung, die Temperaturen, bei denen ein dünner Glasfaden in den höchst viskosen Flüssigkeiten sich mit einer Geschwindigkeit von 1.02 mm in 100 Sekunden unter dem Einfluß einer Kraft, die 0.087 g entspricht, bewegte, die Schmelzpunkte der kristallinischen Stoffe und die Temperaturen maximaler Kernzahlen zusammengestellt.

Bei diesen Stoffen liegt die Temperatur der glasigen Erstarrung erheblich unterhalb der des Schmelzpunktes der kristallinischen

[1] *Kristallisieren und Schmelzen.* Leipzig, J. A. Barth. 1903. S. 160.

Tabelle 1.

	Beginn der Bewegung	Geschwindigkeit von 1,02 mm in 100 Sek.	Schmelzpunkt	Temperaturen maximaler Kernzahl
Piperin	37.0	44.9	127	40
Betol	2.1	6.4	95	20
Alphol	3.4	9.6	80.4	—
Peucedamin	− 1.8	1.5	81	0?
Kokain	10.0	15.6	98	—
Santonin	46.2	—	170	42
Narkotin	64.5	—	175	140
Allylthioharnstoff	− 7.5	—	74	0 u. − 20
Chloralurethan	5.5	—	102	40
Chinasäure	36.8	—	161	60
Papaverin	47.3	53.0	147	—
Brucin	125.2	132.2	178	—
Rohrzucker	108.6	113.3	160	—

Stoffe. Beim Santonin beträgt diese Differenz etwa 120°, beim Brucin und Rohrzucker dagegen nur 50°. Die Fähigkeit der Flüssigkeiten, zu kristallisieren, nimmt manchmal schon merklich bei relativ geringer Viskosität ab, wie z. B. beim Narkotin, Chloralurethan, Chinasäure usw., doch kommt es auch vor, daß die Temperatur des maximalen spontanen Kristallisationsvermögens unter der Temperatur des Beginns der Erweichung liegt, wie beim Santonin und der einen Modifikation des Allylthioharnstoffs. Für die Abnahme des spontanen Kristallisationsvermögens mit sinkender Temperatur ist also der Betrag der Viskosität nicht allein bestimmend.

Es gibt aber auch Stoffe, bei denen bei der Temperatur des Schmelzpunktes die Viskosität der Flüssigkeit von der des Kristalls wenig unterschieden ist, bei denen also die η_f-Kurve stark gegen den Schmelzpunkt t_s hin verschoben ist. Solche Stoffe werden beim Schmelzen isotrop, aber nicht flüssig. Diese Erscheinungen finden sich bei den Feldspaten und ihnen nahe stehenden Silikaten. Über das spontane Kristallisationsvermögen der Silikate liegen Angaben von C. Doelter[1] vor.

3. Bearbeitung amorpher Massen.

Die Art der Viskositätsänderung mit der Temperatur im Erweichungsintervall ist für die Verarbeitungsfähigkeit amorpher Massen von Bedeutung. Da glasig-amorphe Massen bei zu tiefer

[1] *Physikalisch-chemische Mineralogie* (1905) S. 112.

Temperatur spröde sind, also dauernde Deformationen ohne Rißbildungen nicht vertragen und sie andererseits bei höheren Temperaturen flüssig werden, so ist offenbar für ihre Bearbeitung — sei es, daß dieselbe im Spinnen dünner Fäden, sei es, daß dieselbe im Blasen von Kugeln oder anderen in der Glasbläserei üblichen Prozeduren besteht — ein bestimmter, besonders günstiger Wert der Viskosität, oder doch ein gewisses Viskositätsintervall, erforderlich. Für eine bestimmte Art der Verarbeitung wird ein bestimmter, für alle glasigen Substanzen gleicher absoluter Wert der Viskosität bzw. ein bestimmtes Viskositätsintervall notwendig sein; mit der Art der Bearbeitung wird sich dieser Wert ändern. So wird beim Ziehen dünner Fäden ein geringerer Viskositätswert als beim Ziehen dicker Fäden einzuhalten sein. Die Möglichkeit, einen bestimmten Viskositätswert einzuhalten, hängt aber von der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ab. Die Viskositätskurven 1 und 2 (Fig. 3) haben verschiedenen Verlauf. Der Stoff, dem die Temperaturabhängigkeit der Viskosität 1 zukommt, wird sich leichter verarbeiten lassen als der Stoff mit der Kurve 2, weil das für die betreffende Bearbeitungsart erforderliche Viskositätsintervall *a b* sich über ein größeres Temperaturintervall erstreckt als dasselbe Intervall bei dem zweiten Stoffe, und man daher bei der Bearbeitung des Stoffes mit der Kurve 1 die der Bearbeitung günstige Temperatur weniger genau einzuhalten braucht als bei der Bearbeitung des Stoffes mit der Kurve 2.

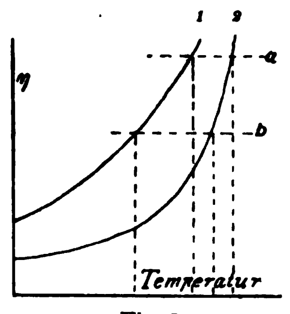


Fig. 3.

Von großer Bedeutung für das Formen einer amorph-glasigen Masse ist ferner die Lage des Gebietes maximaler Kernzahl zu dem Temperaturintervall mit solchen Viskositätswerten, bei denen die Formänderung vorgenommen werden muß. Fällt jenes Gebiet in dieses Intervall, so wird man um so mehr durch den Vorgang der Entglasung behindert, je höher die Kernzahl ist.

Da die Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten sich immer in der Weise ändert, daß sie von kleinen zu ungeheuer großen Werten beim Sinken der Temperatur wächst, so müßten für alle Stoffe zur Formgebung die Verfahren der Glasbläserei anwendbar sein, da ja die Viskosität sicher bei ihrer kontinuierlichen Änderung bei einer gewissen Temperatur den zur Formänderung günstigen Wert annimmt. Sind aber die Kernzahlen und die lineare Kristallisationsgeschwindig-

keit zu groß, so kristallisiert der betreffende Stoff, und da bei der Kristallisation die Viskosität sprungweise ansteigt, so werden auf der Viskositätskurve eines kristallinen Stoffes eine große Menge von Viskositätswerten fehlen, die auf der eines isotropen Körpers vorhanden sind. Die Erfahrung lehrt, daß gerade die zum Formen zäher Massen erforderlichen Viskositätswerte in den Viskositätssprung beim Schmelzen fallen und deshalb auch nicht zwecks leichter Bearbeitbarkeit des Materials hergestellt werden können. Infolgedessen können auch für eine kristallinische Masse nicht dieselben Verfahren der Formgebung angewandt und die gleichen Formänderungen erreicht werden wie für amorphe Massen: Glas, Ebonit, Celluloid usw.

4. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (K.-G.).

Bringt man in ein U-Rohr eine Flüssigkeit, die sich gut unterkühlen läßt (Benzophenon), und berührt bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes ihre Oberfläche mit einem winzigen Kristallsplitter desselben Stoffes, so sieht man von der Impfstelle aus eine

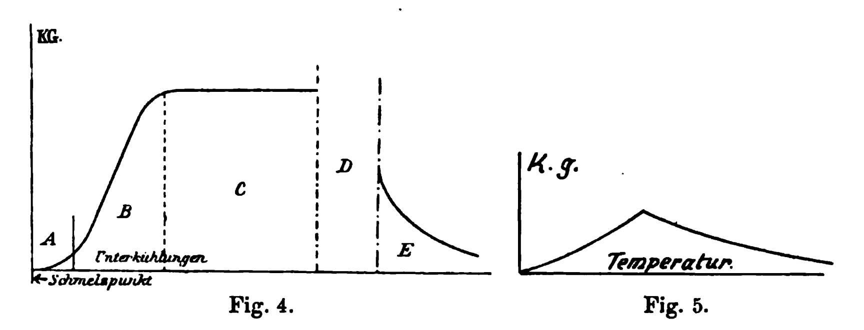


Fig. 4. Fig. 5.

Reihe von Kristallfäden in die Flüssigkeit wachsen, die hauptsächlich in den peripheren Teilen des Rohres weiterwachsen. An den Enden sind diese Fäden facettiert, so daß die Grenze zwischen ihren Enden und der Flüssigkeit schwach gezähnt erscheint. Diese sichtbare Kristallisationsgrenze bewegt sich mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit vorwärts, und Messungen haben für viele Stoffe betreffs der Abhängigkeit der K.-G. von der Unterkühlung die in Fig. 4 respektive Fig. 5 dargestellte Temperaturabhängigkeit ergeben. Fig. 4 gibt die Temperaturabhängigkeit der K.-G. wieder, wenn ihr maximaler Wert über 5 mm pro Minute beträgt, und Fig. 5, falls dieser Wert unter 3 mm liegt. Bei maximalen Geschwindigkeiten, die zwischen diesen Werten liegen, ergeben sich Übergangsformen der Temperaturabhängigkeit vom Typus Fig. 4 zum Tyups Fig. 5.

Bei Stoffen mit einer maximalen K.-G. von mehr als 5 mm pro Minute kann man fünf Unterkühlungsgebiete unterscheiden. Im Gebiete *A* ist die K.-G. sehr klein und die gebildeten Kristalle sind um so flächenreicher, je geringer die Unterkühlung ist. Im Gebiete *B* wachsen in den peripheren Teilen des Rohres Fäden, die einander fast parallel gerichtet sind. Im Gebiete *C* füllt sich auch das Innere des Rohres mit Fäden, die einander um so näher liegen, je größer die Unterkühlung ist; die Kristallisationsgrenze selbst erscheint bei den größten Unterkühlungen des Gebietes *C* häufig als konvexer, spiegelnder Meniskus, weil die ganze Menge der unterkühlten Flüssigkeit in der Kristallisationsgrenze kristallisiert. Im Gebiete *D* stellen sich gleichförmige Geschwindigkeiten erst ein, nachdem die Kristallisation einige Zeit im Gange gewesen ist, und die beobachteten Anfangsgeschwindigkeiten hängen in hohem Maße von dem Durchmesser des U-Rohres und der Wärmeleitung der Umgebung ab. Schließlich nimmt im Gebiet *E* die K.-G. mit abnehmender Temperatur sehr schnell ab, um bald auf unmerklich kleine Werte zu sinken.

In den Gebieten *B* und *C* ist also zwischen den Kristallfäden noch Schmelze vorhanden, und deshalb wird sich in diesen Gebieten an der Kristallisationsgrenze die Gleichgewichtstemperatur, die Temperatur des Schmelzpunktes, herstellen können. Diese Vermutung wird durch die Erfahrung, daß im Gebiete *C* die K.-G. einen von der Unterkühlung unabhängigen Wert hat, bestätigt. Denn nur, wenn an der Kristallisationsgrenze dieselbe Temperatur herrscht, kann die K.-G. in einem weiten Unterkühlungsgebiete, 30°—80°, unabhängig von der Unterkühlung sein.

Im Gebiete *B* wird aber an der Kristallisationsgrenze ebenfalls die Gleichgewichtstemperatur herrschen, und doch wächst hier die K.-G. mit der Unterkühlung. Vergleicht man diese Tatsache mit der, daß in diesem Gebiete nur relativ wenige Kristallfäden, hauptsächlich an den Rohrwandungen, wachsen, so kommt man zum Schluß, daß in diesem Gebiet die K.-G. um so stärker verkleinert wird, je langsamer die Kristallisationswärme abfließt, daß die K.-G. also mit steigender Temperatur abnehmen muß, weil die Kristallisationswärme um so langsamer abfließen wird, je geringer das Temperaturgefälle an der Kristallisationsgrenze ist.

Im Gebiete *D*, dem der ungleichförmigen Geschwindigkeiten, erinnern die Verhältnisse an die bei explosionsartig verlaufenden Prozessen. Die Kristallisationswärme reicht nicht mehr hin, um die Temperatur

der unterkühlten Flüssigkeit im ersten Moment auf die des Schmelzpunktes zu heben, weil die Unterkühlung größer ist als die mögliche Temperatursteigerung $= \frac{\text{Schmelzwärme}}{\text{spezifische Wärme}}$. Wenn die Kristallisation aber einige Zeit forschreitet, so können, wenn der Wärmeabfluß gering ist, die Schichten an der Kristallisationsgrenze sich erheblich erwärmen und schließlich auf die Schmelztemperatur gelangen. Man wird also in diesem Gebiet mit der Zeit wachsende Werte der K.-G. beobachten können.[1]

Schließlich wird im Gebiete *E* die K.-G. mit der Temperatur abnehmen, weil ja die Geschwindigkeit aller molekularen Prozesse mit sinkender Temperatur abnimmt, und es konnte gezeigt werden, daß das Gesetz, welches diese Abhängigkeit regelt, im wesentlichen mit dem Gesetz, nach dem chemische Geschwindigkeiten von der Temperatur abhängen, übereinstimmt.[2]

Wenn die maximale K.-G. klein ist, so wird auch die in der Zeiteinheit frei werdende Wärme klein sein, und die Folge hiervon wird sein, daß die K.-G. in keinem Gebiet von der Unterkühlung unabhängig wird. Auf der Kurve, welche die Abhängigkeit der K.-G. von der Unterkühlung der Schmelze darstellt, werden dann die Gebiete *C* und *D* fehlen; den Verlauf der Kurve gibt dann Fig. 5 wieder. Im Gebiete, in dem mit zunehmender Unterkühlung die K.-G. wächst, bildet die Kristallisationsgrenze einen konkaven Meniskus; durch Wärmeentziehung wird in diesem Gebiete die K.-G. vergrößert; da nun in den zentralen Teilen des Rohrs das Temperaturgefälle kleiner als an den peripheren Teilen ist, so eilt die Kristallisationsgrenze in diesen Teilen der in jenen voran. Im Gebiete *E* abnehmender K.-G. bildet die Kristallisationsgrenze einen konvexen Meniskus; in diesem Gebiete wird die K.-G. durch Wärmeentziehung verkleinert; da wieder an der Kristallisationsgrenze der zentralen Teile die Temperatur höher ist als an der der peripheren Teile, so eilt jetzt die Kristallisationsgrenze im Innern des Rohres voran.

5. Die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit (U.-G.) einer instabilen Kristallform.

Die lineare U.-G. einer instabilen Form in eine stabilere kann ebenfalls im U-Rohr ganz ähnlich wie die K.-G. bestimmt werden. Zu diesem Zweck läßt man die instabile Form zuerst aus der Schmelze

[1] *Kristallisieren und Schmelzen*, S. 141.

[2] Kristallisationsgeschwindigkeit IV; *Zeitschr. f. phys. Chem.* 81, 171 (1912).

kristallisieren und impft dann mit der stabileren Form die das U-Rohr erfüllenden Kristallfäden der instabileren Form. Die Umwandlung wird durch eine Trübung der instabilen Kristallfäden infolge der Rißbildung durch die Volumenverkleinerung während der Umwandlung sichtbar. In vielen Fällen kann man die Umwandlungsgrenze deutlich sehen und ihr Vorschreiten sicher verfolgen. Die Resultate solcher Messungen am Benzophenon sind in Fig. 6 wiedergegeben. Die K.-G. der stabilen Form des Benzophenons I (Schmelzpunkt 48°) ist in dem hier in Frage kommenden Unterkühlungsgebiet

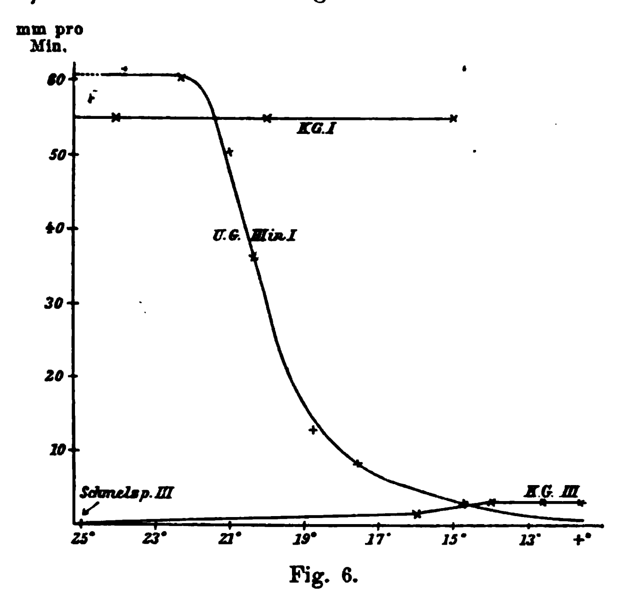


Fig. 6.

unabhängig von der Unterkühlung, die der instabileren Form III (Schmelzp. 25°) wächst mit der Unterkühlung gegen ein flaches Maximum hin, und die U.-G. der Form III in die Form I fällt, nachdem sie in einem Gebiet von etwa 2° konstant war, schnell zu kleinen Werten ab. Dicht unterhalb des Schmelzpunktes der instabilen Form wird durch die frei werdende Umwandlungswärme ein Teil der instabilen Form geschmolzen, infolgedessen gehen zwei Prozesse, die Umwandlung von III in I und die Kristallisation von I, nebeneinander her, die leicht verwechselt werden können. Außerdem kann in diesem Gebiet die Umwandlung durch Unterbrechungen, die sich in den Kristallfäden der instabilen Form finden, und in denen sich bei der Umwandlung etwas Schmelze bildet, verlangsamt werden. Wenn diese Behinderungen sekundärer Natur nicht auftreten würden,

so hätte die U.-G. einen konstanten Wert vom Schmelzpunkt der instabilen Form bis etwa 4^0 unterhalb dieses Schmelzpunktes. Wie zu erwarten, ist das Gebiet konstanter maximaler U.-G. sehr viel kleiner als das der konstanten maximalen K.-G., denn die Schmelzwärme des Benzophenons I (23.4 cal) ist erheblich größer als die Umwandlungswärme von III in I (3.2 cal). Die Erfahrung hat gelehrt, daß sich Regeln über Größenbeziehungen der maximalen Werte der K.-G. der Formen verschiedener Stabilität nicht aufstellen lassen: bei 18 Stoffen wurde die maximale K.-G. der instabilen Form größer gefunden als die maximale K.-G. der stabilen Form, bei 9 Stoffen findet man das umgekehrte Verhältnis. Auch für die Beziehungen der maximalen U.-G. zur maximalen K.-G. der stabileren, bei der Umwandlung sich bildenden Form lassen sich keine Größenbeziehungen ableiten; man kann nur sagen, daß die maximale U.-G. der K.-G. der stabileren, sich beim Vorgang bildenden Form näher kommt als den maximalen K.-G.-Werten der instabileren Formen.[1]

6. Die Kernzahl und die K.-G. bestimmen die Unterkühlungsfähigkeit der Phasen.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit eines Stoffes hängt von seiner Masse, seiner Wärmeleitfähigkeit, seiner Gestalt, dem Temperaturgefälle gegen die Umgebung und der Wärmeleitfähigkeit der ihn umgebenden Stoffe ab. Soll ein Stoff möglichst schnell abgekühlt werden, um ihn dadurch in einen unterkühlten Zustand zu bringen, in dem er relativ beständig ist, so muß er offenbar in ein Temperaturgebiet gebracht werden, in dem seine Kernzahl und seine lineare Umwandlungsgeschwindigkeit klein sind. Ob man den Stoff schnell genug in dieses Temperaturgebiet bringen kann, hängt vor allem von der Abkühlungsgeschwindigkeit, dann aber auch von den Werten der K.-G. und der Kernzahl sowie von bestimmten Beziehungen der Kernzahl zur linearen K.-G. ab.

Wenn nämlich die gegenseitige Lage der Kurve der K.-G. und der Kernzahl-Kurve 1 die in Fig. 7 angedeutete ist, das Maximum der Kernzahl also in das Gebiet der konstanten maximalen K.-G. fällt, dann ist es besonders schwer, die Flüssigkeit als Glas zu erhalten oder, wenn sich die beiden Kurven auf eine reversible Umwandlung beziehen, eine Kristallart unterhalb ihres Umwandlungspunktes zu realisieren, und zwar um so schwerer, je größer die Kernzahl und je

[1] A. H. R. Müller, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 84, 177 (1914).

größer die K.-G. ist. Dann müßte man zu diesem Zweck besondere Abschreckungsverfahren, etwa Zerstäubung der betreffenden Schmelze in flüssige Luft, heranziehen.

Wenn aber bei derselben Abhängigkeit der K.-G. von der Temperatur das Maximum der Kernzahl nicht mehr in das Gebiet der maximalen K.-G. fällt (Kurve 2), sondern in das Gebiet sehr kleiner Werte der K.-G., dann wird es schon viel leichter sein, die betreffende Phase wenigstens zum Teil durch schnelle Abkühlung bei Temperaturen unterhalb der Kurve 2 zu realisieren. Der Unterkühlung günstig werden immer die Fälle sein, bei denen einer der beiden bestimmenden Faktoren, entweder die K.-G. oder die Kernzahl, klein ist; am leichtesten wird die Unterkühlung natürlich dann zu erreichen sein, wenn beide Faktoren klein sind.

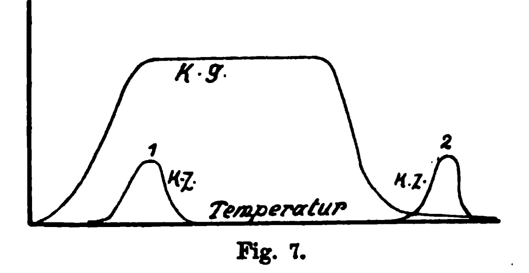


Fig. 7.

7. Unterkühlungsfähigkeit und chemische Zusammensetzung.

Über die Abhängigkeit der Kernzahl, oder richtiger, über die Abhängigkeit der Unterkühlungsfähigkeit (da bei vielen Stoffen weder die Abhängigkeit der K.-Z. noch der K.-G. von der Temperatur näher bekannt sind) von der Zusammensetzung des Stoffes sind folgende Regeln bekannt geworden.

Die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogen- und Nitroderivate lassen sich nur wenig unterkühlen, ebenso die Mono- und Dicarbonsäuren. Besser unterkühlen lassen sich die hydroxylhaltigen Stoffe, wie Alkohole und Oxysäuren, bei denen die Fähigkeit, sich unterkühlen zu lassen, deutlich mit der Anzahl der Hydroxylgruppen wächst. Auch Stoffe gemischten Charakters, wie Aldehydalkohole, lassen sich gut unterkühlen. Bei diesen Stoffen wächst diese Fähigkeit ebenfalls mit der Anzahl der Hydroxylgruppen. Auch Verbindungen mit mehreren Esterbindungen, besonders die Glykoside, können leicht als Gläser erhalten werden, und dasselbe gilt für Kohlenhydrate und Alkaloide.

Ferner lassen sich die Metaderivate des Benzols besser als die Ortho- und diese besser als die Paraderivate unterkühlen.

In folgender Tabelle sind die Elemente der sechs ersten kleinen Perioden, die sich im amorphen Zustande, als Pulver, in seltenen Fällen auch als Gläser herstellen lassen, wie S und Se, eingeklammert.

1.	Li	Be	(B)	(C)	N	(O)[1]	F
2.	Na	Mg	Al	(Si)	(P)	(S)	Cl
3.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
4.	Cu	Zn	Ga	Ge	(As)	(Se)	Br
5.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—
6.	Ag	Cd	In	Sn	{Sb}	{Te}	J

Sehen wir von den Zuständen feiner Verteilung, über deren Isotropie oder Anisotropie man häufig nicht entscheiden kann, ab, so darf man für Massen von mehr als 0.1 mg wohl mit Sicherheit behaupten, daß die Metalle unterhalb ihres Schmelzpunktes nur im anisotropen Zustande bekannt sind. Diejenigen Elemente, welche als amorphe Massen erhalten werden können, sind Metalloide, aber es scheint, daß nicht alle Metalloide die Fähigkeit haben, in diesen Zustand überzugehen.

Die Verteilung der unterkühlungsfähigen Elemente im periodischen System erinnert sehr an die bekannte Verteilungsregel Mendelejews über die Bildungsfähigkeit von Alkylverbindungen. Die Fähigkeit, Alkylverbindungen einzugehen, fehlt den Elementen der 3. und 5. kleinen Periode, und in diesen beiden Perioden kommen auch keine Elemente vor, die man als isotrope Massen herstellen könnte. In den anderen kleinen Perioden kommen aber immer einzelne Elemente vor, die man, wenn auch nicht als Gläser, so doch in feinerer Verteilung als wahrscheinlich isotrop herstellen kann. Auch Sb und Te wird man wahrscheinlich in diesem Zustande herstellen können.

Bemerkenswert ist es, daß bei den Oxyden und Sulfiden die Unfähigkeit der metallischen Elemente, amorph zu werden, in der Regel erhalten bleibt. Flüssige Metalloxyde, Chloride, Sulfate usw. lassen sich wenig unterkühlen, dagegen gelingt das leicht beim B_2O_3, SiO_2, P_2O_5, As_2O_3. Vd_2O_5 läßt sich in kleineren Mengen als Glas erhalten. Es bildet also eine Ausnahme von der Regel, da eine solche Unterkühlungsfähigkeit bei einem Oxyde der 3. kleineren Periode nicht vorkommen sollte. Auch die sauren Verbindungen der genannten Anhydride mit Metalloxyden lassen sich häufig leicht als Gläser darstellen, während mit wachsendem Gehalt an Metalloxyd die betreffenden Salze ihre Unterkühlungsfähigkeit immer mehr verlieren.

[1] W. Wahl, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **84**, 116 (1913): Flüssiger O_2 wird zähe, bevor die Kristallisation mit kleiner K.-G. einsetzt.

8. Die Herstellung von langen Kristallzylindern durch langsame Kristallisation von Schmelzen.

Bei kleinen Unterkühlungen, im Gebiete *A* Fig. 4, nimmt die K.-G. mit abnehmender Unterkühlung sehr schnell ab; in diesem Gebiete bilden sich in der Regel nicht Kristallfäden, sondern flächenreiche Polyeder. Läßt man in engen Röhren bis zu 1.5 mm Durchmesser bei Unterkühlungen von 0.1—0.3° die Kristallisation im vertikal stehenden Rohre von seinem geschlossenen Ende aus vor sich gehen, so erfüllt ein einziger Kristall langsam das Rohr. Der Kristallzylinder hat in seiner ganzen Länge häufig dieselbe Orientierung und enthält nur selten Vakuolen. Dieses Verfahren gibt uns also die Möglichkeit, homogene Kristallzylinder von beliebiger Länge herzustellen. Außerdem sind diese Kristallzylinder nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch besonders homogen, weil Beimengungen, je langsamer die Kristallisation sich vollzieht, um so weniger mit auskristallisieren, um so vollständiger also in der Schmelze verbleiben. Man erkennt das vor allem daran, daß in den oberen Teilen des Rohres Farbstoffe, welche die Schmelze leicht färben, sich anreichern, Trübungen durch Ausscheidungen von Wasser und anderen Stoffen entstehen, und die K.-G. im obersten Teile des Rohres sich ganz außerordentlich verlangsamt, weil die Gleichgewichtstemperatur der Kristalle und der durch Beimengungen veränderten Schmelze sinkt.

Daß der Wert der K.-G. von großem Einfluß auf die Aufnahmefähigkeit von Beimengungen durch den sich bildenden Kristall ist, kann man auch in folgender Weise demonstrieren. Setzt man flüssigem Benzophenon verschiedene Farbstoffe zu, bringt die Schmelze zwischen Objekt- und Deckglas und impft sie einmal 1—2° unterhalb des Schmelzpunktes (48°), das andere Mal 30° unterhalb des Schmelzpunktes, so sieht man das erste Mal im Präparat farblose Kristalle, umgeben von gefärbten Säumen, das zweite Mal nur dilut gefärbte Kristalle.

Jenes Verfahren zur Herstellung chemisch und physikalisch hochgradig homogener Kristallfäden kann z. B. zur Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen[1] benutzt werden. Von besonderer Bedeutung würde das Verfahren zur Reinigung von Metallen und zur Erzeugung von Metallfäden von einheitlicher kristallographischer

---

[1] H. Block, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 78, 385 (1911).

Orientierung werden können. An solchen Metallfäden könnten die physikalischen Eigenschaften der Metalle, die vektorieller Natur sind, wie das galvanische Leitvermögen, die thermoelektrischen Kräfte und elastischen Eigenschaften in viel präziserer Weise festgelegt werden, als an quasiisotropen Konglomeraten unbestimmt orientierter Kristallite. Daß solche Versuche nicht hoffnungslos sind, lehrte ein Versuch mit Wismut. Bei sehr langsamer Abkühlung wurde ein Wismutstab von 20 cm Länge erhalten, dessen Spaltungsflächen auf der ganzen Länge ein und denselben Winkel mit der Rohrachse bildeten.

9. Die Größe der Kristallite in den bei der Abkühlung von Schmelzen erhaltenen Konglomeraten.

Die Zahl der Kristallite kann bei Metallen nach Herstellung eines Schliffes und geeigneter Ätzung bis zum deutlichen Hervortreten der polygonalen Zeichnung durch Abzählung der Polygone (Kristallite), die auf ein bekanntes Stück der Schliffebene entfallen, festgestellt werden. Bezeichnet n die Zahl der Polygone auf der Schliffebene q, gemessen in Quadratcentimeter, so ergibt sich die Zahl N der Kristallite in 1 ccm zu: $N = \left(\frac{n}{q}\right)^{\frac{3}{2}}$.

Große Unterschiede in der Größe der Polygone deuten darauf, daß die Kernzahl bei der Temperatur, bei der die spontane Kristallisation einsetzt, klein ist; denn bei kleinerer Kernzahl wird die Entfernung der entstandenen Kristallisationszentren voneinander sehr vom Zufall abhängen; wenn gleichzeitig die K.-G. groß ist, so wird das Korn sehr verschieden groß ausfallen. Ist bei kleiner Kernzahl die K.-G. aber auch klein, so wird die Verschiedenheit des Korns um so mehr vermindert, je kleiner die K.-G. ist, weil durch den kleineren Wert der K.-G. die Zeit für die Entstehung der Kristallisationszentren vergrößert wird; eine Ungleichheit des Korns wird auch jetzt noch deutlich hervortreten können. Ein kleines gleichmäßiges Korn deutet auf große Kernzahl, während die Ungleichmäßigkeit des Korns auf eine kleine K.-Z. weist.

Die Bestimmung von N wird uns wohl eine Vorstellung von der Größe der Kernzahl, aber nicht ihre wirklichen Werte geben, denn N steht nicht in einfacher Beziehung zur Kernzahl. Diese gibt die Zahl der Kristallisationszentren in der Zeit- und Volumeneinheit bei konstanter Temperatur. Während der Kristallisation ändern sich aber diese Parameter; es würde also ein dreifaches Integral die Beziehung von N zur Kernzahl wiedergeben.

Führt man mit gleichen Mengen desselben Stoffes eine Reihe von Abschreckungsversuchen aus, so kann die Bestimmung der Kristallitenzahl N einen Einblick in die Beziehungender Temperaturabhängigkeit der K.-G. und der Kernzahl ergeben. Nimmt man an, daß der Faktor f in folgender Gleichung sich mit dem Abschreckungsgrade nicht sehr erheblich ändert,

$$N = f \cdot \frac{\text{Kernzahl}}{\text{K.-G.}},$$

so wird mit dem Grade der Abschreckung N zunehmen, wenn mit sinkender Temperatur die relative Zunahme der Kernzahl die der K.-G. überwiegt. Die Korngröße wird dann mit zunehmendem Abschreckungsgrade abnehmen. Wenn die Korngröße aber mit dem Abschreckungsgrade zunimmt, so dürfte man daraus eigentlich nur schließen, daß die relative Änderung der K.-G. die der Kernzahl überwiegt. Darf man aber annehmen, daß in dem betreffenden Abschreckungsintervall die K.-G. noch ihren konstanten maximalen Wert während der Hauptzeit der Kristallisation besitzt, so würde eine Abnahme von N mit zunehmendem Grade der Abschreckung darauf weisen, daß die Kernzahl selbst mit sinkender Temperatur abnimmt.

Einige Versuche in dieser Richtung sind von E. Bekier[1] angestellt worden. Beim Wismut ergab sich, daß die Zahl der Kristallite pro Volumeneinheit mit dem Grade der Abschreckung zunahm, während beim Antimon unter denselben Bedingungen eine sehr deutliche Abnahme der Kristallitenzahl bei wachsendem Abschreckungsgrade zu konstatieren war. Da die maximale K.-G. des Antimons wahrscheinlich recht groß ist, so ist anzunehmen, daß die Kristallisation des Antimons bei jenem Versuche sich immer entsprechend dem Wärmefluß, also mit der maximalen K.-G., vollzog. Wenn diese Annahme zutrifft, so hat man zu folgern, daß die Temperatur der maximalen Kernzahl des Sb zwischen 400 und 200° liegt, während beim Bi, das den Metallen näher steht, dieses Maximum wohl unter 200° fallen wird.

Über die Korngröße von Silikatkonglomeraten liegen Angaben von J. H. L. Vogt[2], C. Doelter[3] und dessen Schülern, E. Dittler[4] und E. Kittl[5] vor.

---

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 78, 178 (1912).
[2] *Silikatschmelzlösungen* II, 1905.
[3] *Centralbl. f. Min.* 1903, 608 und *Physikalisch-chem. Mineralogie* 107 (1905).
[4] Tschermaks *Mittlg.* 29 (1910).
[5] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 77, 325 (1912).

10. Die Form der in Schmelzen wachsenden Kristalle.

Wie erwähnt, wachsen Kristalle in ihren Schmelzen bei kleinen Unterkühlungen als flächenreiche Polyeder, bei größeren Unterkühlungen aber als Kristallfäden. Wenn der Stoffansatz an einem vorhandenen Kristall sich schnell vollzieht, so erhält man Kristallfäden, wenn er aber langsam vor sich geht, so entstehen flächenreiche Polyeder, die Objekte der Kristallographie. Diesen Tatsachen begegnet man auch bei der Bildung der Kristalle aus Lösungen.

Die lineare K.-G. ist offenbar ein Vektor, denn hätte sie die Eigenschaften eines solchen nicht, so wären die Kristalle von Kugelflächen begrenzt. Zu jeder Begrenzungsebene des Kristalls gehört ein bestimmter Vektor der linearen K.-G.; er steht senkrecht auf der Begrenzungsebene des Kristalls, die diesem Vektor ihren Ursprung verdankt, und die Abstände verschiedener Begrenzungsebenen vom Kristallisationszentrum stehen im Verhältnis der linearen K.-G. in den durch die Normalen der Ebenen gegebenen Richtungen. Die Gestalt eines Kristalls wird also durch die Zahl, die Richtung und die Größe der Vektoren der K.-G. bestimmt.

Nun lehrt die Erfahrung, daß der Übersättigungsgrad der Lösung oder die Unterkühlung der Schmelze und die Gegenwart fremder Stoffe von größtem Einfluß auf die Zahl der Begrenzungsebenen des Polyeders sind. Hieraus folgt, daß durch diese Faktoren die verschiedenen Vektoren der K.-G. in sehr verschiedener Weise beeinflußt werden. Wenn es bei wachsender Unterkühlung zur Bildung von Kristallfäden kommt, so ist hieraus zu schließen, daß diejenigen Vektoren, welche den das Ende des Fadens facettierenden Ebenen entsprechen, alle anderen weit übertreffen. Hat das Ende des Fadens nur eine Facette, so übertrifft ihr Vektor alle anderen; auf diesen Vektor beziehen sich die Angaben über die Abhängigkeit der K.-G. von der Unterkühlung der Kristallschmelze und insbesondere die maximale K.-G.

Die Änderung der verschiedenen Vektoren mit zunehmender Unterkühlung demonstriert folgender Versuch. Erzeugt man in der Schicht einer Schmelze des Piperins, die sich gut unterkühlen läßt, in der Nähe der Schmelztemperatur einen Kristall, der als Polyeder langsam wächst, und kühlt dann das Präparat um etwa 100° plötzlich ab, so setzt sich das Wachstum bei der tieferen Temperatur nur in einer Richtung fort, die eine Ebene bedeckt sich langsam mit einer außerordentlich großen Menge von Säulen, die am Ende von den

Flächen *c* begrenzt sind. Während in der Nähe des Schmelzpunktes die beiden Vektoren der Flächen *a* und *b* (Fig. 8 schematisch) einander fast gleich waren, ist nach der Abkühlung ein neuer Vektor, der vor derselben offenbar kleiner war als die Vektoren der Flächen *a* und *b*, der Vektor der Flächen *c*, hervorgetreten, und dieser bestimmt nun nebst zwei anderen viel kleineren Vektoren die Länge und den Querschnitt der zahllosen feinen Nadeln, die auf der Ebene *b* entstanden sind.

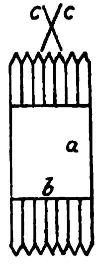


Fig. 8.

Die verschiedene Abhängigkeit der einzelnen Vektoren der K.-G. von der Unterkühlung ist der Grund, daß sich so häufig in nichtmetallischen Schmelzen Sphärolithe bilden. Wenn mit zunehmender Unterkühlung einer der Vektoren viel stärker zunimmt als alle anderen, so wachsen vom Kristallisationszentrum, welches offenbar einen Elementarkristall enthält, einzelne Säulen in verschiedener Richtung. Bei Vergrößerung der Sphärolithe entstehen an den vorhandenen Nadeln häufig neue Nadeln, so daß, wenn die Fähigkeit der Bildung neuer Nadeln eine ausgesprochene ist, der ganze kugelförmige Raum mit Kristalliten erfüllt wird. Wenn diese Fähigkeit geringer ist, so bilden sich morgenstern- oder rosettenartige Gebilde.

Eine angenähert gleiche Temperaturabhängigkeit der Vektoren der K.-G. trifft man bei nichtmetallischen Körpern ziemlich selten, denn nur selten wächst sich bei größeren Unterkühlungen der Elementarkristall zu einem Polyeder aus. Stoffe, bei denen das zu beobachten ist, sind Allylthioharnstoff, Chinasäure, Chloralurethan, Vanillin, Pikrotoxin (Zeitschr. f. phys. Chem. 25 (1898), 441.)

Mit der Bildungsfähigkeit von Kristallnadeln an gewissen Kristallflächen in unterkühlten Schmelzen hängt offenbar folgende Erscheinung zusammen. An der Oberfläche der Sphärolithe bildet sich häufig, wenn das Wachstum derselben durch sehr starke Unterkühlung gehemmt ist, eine andere schneller wachsende Kristallform. Man darf also sagen, daß die Grenze zwischen isotroper und anisotroper Materie häufig der geometrische Ort erhöhter Kernzahl ist.

Die heutige kristallographische Beschreibung der Kristalle beschränkt sich auf Angaben über die Orientierung der Wachstumsvektoren. Auf die Größenverhältnisse der Vektoren zueinander kann sie nicht eingehen, da diese zu sehr von den Bildungsbedingungen der Kristalle abhängen. Dennoch wird man sich hierüber ein detailliertes Bild machen müssen, da das Studium der relativen Änderungen jener Vektoren uns den Schlüssel zum Verständnis der

molekularen Vorgänge bei der Kristallisation gibt. Hierauf sollen folgende Andeutungen hinweisen. Die Untersuchung der Schmelzwärmen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Stoffe hat ergeben, daß die Entropieabgabe eines Moleküls bei seiner Einordnung ins Raumgitter von seiner chemischen Zusammensetzung in weiten Grenzen unabhängig ist.[1] Man hat sich also ein Etwas im oder um das Molekül vorzustellen, welches bei isotropen Molekülen ungeordnete Schwingungen vollführt. Werden Moleküle der verschiedensten Zusammensetzung anisotrop, so geht ihnen bei Einordnung in gleiche Raumgitter dieselbe Entropiemenge verloren, indem der Schwingungszustand jenes Etwas gewisse Symmetrieeigenschaften annimmt, und dadurch das Molekül befähigt wird, seinen Platz im Raumgitter zu behaupten. Von diesem Gesichtspunkt aus ist der vektorielle Charakter der K.-G. darauf zurückzuführen, daß die Influenzwirkung eines anisotropen Moleküls auf ein isotropes von der Richtung abhängt, und der maximale Vektor der K.-G. gibt die Richtung an, in der diese Wirkung am größten ist. Auf diese Influenzwirkung sind nun die Temperatur und fremde Beimengungen in der Schmelze oder der Lösung von großem Einfluß; infolgedessen beeinflussen sie die verschiedenen Vektoren der K.-G. in verschiedener Weise.

P. Curie[2] suchte die polyedrische Form der Kristalle auf die Oberflächenspannung in ihren Begrenzungsebenen zurückzuführen. Aber abgesehen davon, daß man bei einem solchen Versuch die Oberflächenspannung in einer Ebene nicht konstant setzen darf, sondern dieselbe als Vektor zu behandeln hat, ist nicht einzusehen, wie die Oberflächenspannung, solange sie die Festigkeit nicht übertrifft, einen Einfluß auf die Kristallform haben sollte. Der Einfluß der Oberflächenspannung auf die Gestalt der Kristalle müßte sich auch in ganz anderer Weise, als es Curie angenommen hat, äußern; nicht Polyeder werden durch ihre Wirkung erzeugt, sondern dreiachsige Ellipsoide, Rotationsellipsoide oder kompliziertere Gebilde.

Während bei einer Flüssigkeit die Oberflächenspannung in den Kapillaritätserscheinungen sich geltend macht, kann sich dieselbe an den Kristallen nicht äußern, solange die Oberflächenkräfte, a, die Festigkeitskräfte, f, nicht überwinden können.

Es braucht aber die Beziehung $f > a$ nicht für alle Stoffe bis zu

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* 85, 273 (1913).

[2] *Bulletin soc. Min.* 8, 145 (1885).

ihrem Schmelzpunkt zu bestehen. Wenn für eine bestimmte Richtung bei einer gewissen Temperatur die Beziehung $f_1 > a_1$ in die umgekehrte übergeht, so sind in allen der betreffenden Richtung gleichwertigen Richtungen von selbst verlaufende Deformationen des Kristalls zu erwarten, die zur Bildung einer kontinuierlich gekrümmten Oberflächenzone führen. Bei weiterer Temperatursteigerung treten dann in anderen Richtungsverbänden Deformationen auf, bis schließlich für alle Richtungsverbände die Beziehungen $f_1 < a_1$, $f_2 < a_2$, ..., $f_n < a_n$ gelten. Bei der letzten Temperatur würde die Oberfläche des Kristalls ihren polyedrischen Charakter gänzlich verloren haben und sich in eine stetig gekrümmte Fläche, im einfachsten Fall in ein Ellipsoid, verwandelt haben. Man steht hier vor einem Problem analog dem der Bestimmung der Oberflächen von Flüssigkeitsmassen, auf welche äußere Kräfte nicht wirken, das dadurch kompliziert ist, daß bei seiner Lösung der vektorielle Charakter von a und K, der Laplaceschen Konstanten der Molekularattraktion, zu berücksichtigen ist. Das Gleichgewicht für eine Raumkurve auf der Oberfläche des Kristalls wäre durch die Bedingung

$$K + \alpha\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3}\right) = \text{const.}$$

bestimmt, wo die drei ϱ-Werte die Radien der drei Hauptkrümmungskreise bezeichnen.

Solange aber die Festigkeit die Oberflächenspannung übertrifft, kann die Oberflächenspannung die Gestalt der polyedrischen Kristalle nicht beeinflussen. Dann wird bei der Bildung eines Kristalls der Vektor der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit seine Begrenzung bestimmen.

Wenn es Stoffe gibt, bei denen $f - a$ bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes durch den Nullwert geht, so dürfen diese Stoffe bei Temperaturen, für die $f - a$ negative Werte hat, nicht in Kristallpolyedern, sondern müssen in abgerundeten Kristalliten, deren Oberflächen kontinuierlich gekrümmt sind, kristallisieren. Dagegen müssen dieselben Stoffe in Polyederform zur Ausscheidung gelangen, wenn ihre Ausscheidung bei einer Temperatur stattfindet, für die $f - \alpha$ positive Werte hat. Auch Übergänge von der Polyederform in die Form mit kontinuierlich gekrümmter Oberfläche sind, wie erwähnt, möglich. Man hätte hierbei an die eigentümliche Form mancher Diamantkristalle mit gekrümmten Flächen, die sich in räumlichen Kurven schneiden, zu denken. In diesen Kurven ändert sich die Krümmung der Fläche noch diskontinuierlich.

Daher entspricht die Begrenzung dieser Kristalle nicht dem Gleichgewichtszustande der an ihr wirkenden Kräfte. Solche Begrenzungen werden sich bilden können, wenn man den Kristall aus dem Temperaturgebiet, $f > a$, in das höher liegende Temperaturgebiet oder umgekehrt bringt und ihn dann, bevor sich das Gleichgewicht an seiner Oberfläche hergestellt hat, schnell abkühlt. Daß die Temperatur die Art der Kristallbegrenzung, durch Ebenen oder durch eine gekrümmte Fläche, bestimmt, könnte an einer Kristallart direkt nachgewiesen werden, wenn die Schmelzkurve der betreffenden Kristallart in einem Zweistoffsystem durch die Temperatur geht, bei der $f - a = 0$ wird. Bei Temperaturen, die höher als diese Temperatur liegen, hätte man die Bildung abgerundeter Kristalle (Kristallite), bei tieferen Temperaturen die polyedrischer Kristalle zu erwarten. Nach schneller Abkühlung des Gemenges von Schmelze und Kristallen, für das sich das Gleichgewicht auch bezüglich der Form hergestellt hat, würde man durch eine mikroskopische Untersuchung die betreffende Frage leicht entscheiden können.

Daß für eine große Reihe von Stoffen die Temperatur, bei der $f = a$ ist, noch unterhalb ihres Schmelzpunktes liegt, wird durch die Erfahrung bestätigt, daß sich in metallischen Konglomeraten häufig Kristallite finden, bei denen die Schnittlinien einer Ebene durch ihre Begrenzungsfläche in sich geschlossene Kurven sind. Die Kristalle mit sphärischen und ellipsoiden Begrenzungsflächen sind aller Wahrscheinlichkeit nach nicht als Sphärolithe anzusprechen, die aus von einem Punkte ausstrahlenden Kristallnadeln bestehen; denn es ist bisher noch nie gelungen, in einem metallischen Konglomerat einen Sphärolithen nachzuweisen, obwohl, wenn solche vorliegen würden, sie jedenfalls zum Teil an ihrer radialfaserigen Struktur erkannt worden wären. Betreffs der Metalle und Metallverbindungen darf man wohl behaupten, daß ihre Ausscheidung aus binären Schmelzen



Fig. 9.
27.5 Atomproz. Cd + 72.5 Atomproz. Cu.
100 fache Vergrößerung,

mindestens ebenso häufig in nicht polyedrischer Form als in polyedrischer Form erfolgt; offenbar ist für diese Stoffe die Bedingung $f-a=0$ schon bei Temperaturen unterhalb der des Beginns ihrer Kristallisation erfüllt, während bei vielen Silikaten und den meisten organischen Stoffen das nicht der Fall ist, da sie in den polyedrischen Formen kristallisieren. Fig. 9 gibt die nicht polyedrischen Formen der aus einer Cd-haltigen Schmelze ausgeschiedenen Kupferkristallite wieder, die von einer Rinde, bestehend aus der Verbindung Cu_2Cd, umhüllt sind. Ähnliche sphäroidale Formen nehmen die aus metallischen Schmelzen sich bildenden Kristallite häufig an.

B. Die Änderung der Eigenschaften bei Zustandsänderungen.

Um einen weiten, möglichst umfassenden Überblick über die Abhängigkeit der Eigenschaften eines chemisch homogenen Stoffes von der Temperatur, T, und dem Druck, p, zu erhalten, denken wir uns auf der pT-Ebene Senkrechte errichtet, deren Länge proportional ist einer bestimmten Eigenschaft des Stoffes. Legt man durch die Endpunkte dieser Senkrechten eine Fläche, so gibt uns diese ein vollständiges Bild der Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft von der Temperatur und dem Druck. Auf diesen Eigenschaftsflächen finden sich bei einem Teil der Eigenschaften Diskontinuitäten, bei anderen Eigenschaften nur Kanten. Konstruiert man für einen bestimmten Stoff alle Eigenschaftsflächen über derselben pT-Ebene und projiziert ihre Diskontinuitäten und Kanten senkrecht auf diese pT-Ebene, so entstehen auf der pT-Ebene Kurven, und zwar ergibt die Projektion jeder Eigenschaftsfläche dieselben Kurven. Es fallen also die Projektionen der Diskontinuitäten oder Kanten aller Eigenschaftsflächen aufeinander; es entstehen auf der pT-Ebene dieselben Kurven, gleichgültig, welche Eigenschaftsfläche zur Projektion herangezogen wird. Diese pT-Kurven haben offenbar eine besondere Bedeutung sowohl betreffs der Eigenschaftsänderungen als auch in anderer Hinsicht. Da in ihren Punkten die Gesetze für die Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck oder in Abhängigkeit vom Druck bei konstanter Temperatur sich plötzlich ändern, so müssen im Aufbau des Stoffes selbst sich ganz besondere Vorgänge vollziehen, wenn Druck und Temperatur so geändert werden, daß eine solche pT-Kurve überschritten wird. Die Erfahrung lehrt ferner, daß der Stoff in den Punkten der pT-

Kurven seine physikalische Homogenität verliert, daß er in zwei Teile zerfällt, die sich von selbst voneinander trennen. Diese beiden Teile, die beiden Phasen, sind in allen Punkten derselben pT-Kurve miteinander im Gleichgewicht.

Das Heterogenwerden und das Auftreten von Diskontinuitäten oder Kanten auf den Eigenschaftsflächen bedingen sich gegenseitig. Atomistisch werden diese Erscheinungen dahin gedeutet, daß die Molekularverteilung im Raume bei den verschiedenen Phasen eine verschiedene ist. Solange der Stoff homogen ist, ändern sich seine Eigenschaften und ihre Differentialquotienten nach p und T kontinuierlich, weil die atomistische Struktur sich kontinuierlich ändert. Wenn diese sich aber diskontinuierlich ändert, so ändern sich auch die Eigenschaften selbst oder wenigstens ihre Differentialquotienten nach p und T diskontinuierlich.

1. Das Zustandsdiagramm.[1]

Die Gleichgewichtskurven der pT-Ebene stellt Fig. 10 für einen idealisierten Stoff dar. Die Gleichgewichtskurven trennen die Zustandsfelder des Dampfes, d, der Flüssigkeit, f, und des Kristallzustandes, k, voneinander. Man ersieht, daß die Zustandsfelder des Dampfes und der Flüssigkeit nur teilweise voneinander getrennt sind, und daß man offenbar den Druck und die Temperatur eines Stoffes im Dampfzustande so ändern kann, daß auf diesem Wege die Dampfdruckkurve nicht überschritten wird und er dabei doch in das Flüssigkeitsfeld gelangt; denn oberhalb des kritischen Punktes $\varkappa$ hängen die Felder d und f zusammen. Man kann also Dampf in Flüssigkeit verwandeln und umgekehrt, ohne daß eine diskontinuierliche Änderung irgend einer Eigenschaft und dementsprechend ein Heterogenwerden zu beobachten ist. Der Grund hierfür ist darin zu suchen,

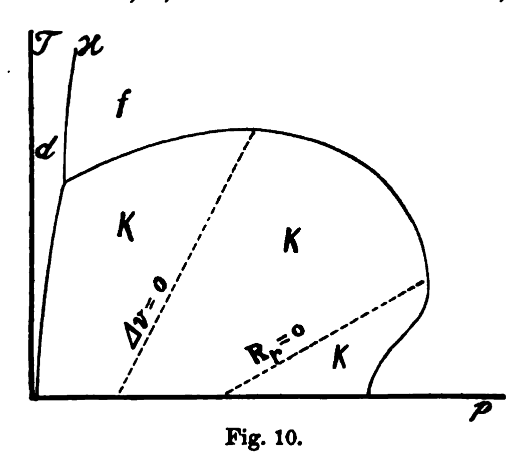


Fig. 10.

[1] *Kristallisieren und Schmelzen* 1903.

daß die Molekularanordnung im Dampf und in der Flüssigkeit im wesentlichen die gleiche, die absoluter Unordnung ist, und daß nur die Abstände der Moleküle im Dampf und in der Flüssigkeit voneinander verschieden sind. Im kritischen Punkt $\varkappa$ werden dieselben einander gleich, und die Differenz im Energieinhalte des Dampfes und der Flüssigkeit verschwindet, da beide wegen ihrer Molekularstruktur identisch sind.[1]

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Schmelzen bzw. Kristallisieren. Wenn im Kristall die Moleküle nach Raumgittern geordnet sind — und diese Anordnung ist deshalb so außerordentlich wahrscheinlich, weil ein Teil der Kristalleigenschaften von der Richtung im Kristall abhängt und weil aus dieser Molekularanordnung das Gesetz der rationalen Indizes für die Begrenzungsebenen der Kristalle folgt — so kann es natürlich keinen Weg geben, auf dem man ohne diskontinuierliche Änderung wenigstens eines Teiles der Eigenschaften den Kristall schmelzen könnte; denn von der Raumgitteranordnung zur absoluten Unordnung der Moleküle existiert offenbar ein Sprung in der Molekularanordnung. Deshalb muß das Zustands-

---

[1] Teile der Dampfdruckkurven von Metallen sind zuerst von C. Barus (Messung hoher Temperaturen. J. A. Barth, Leipzig 1892) gemessen worden.

Bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes ist der Dampfdruck verschwindend klein. Daher wird einer erheblichen Temperatursteigerung nur eine sehr geringe Drucksteigerung entsprechen. Erhitzt man ein Metall in einem sehr stark evakuierten Rohr bis zum Sieden, so wird der Siedepunkt des Metalls mit wachsender Länge der Dampfsäule über dem siedenden Metall stark ansteigen, weil durch den wenn auch geringen Druckzuwachs infolge des Anwachsens der Dampfsäule der Siedepunkt des Metalls stark erhöht wird. Eine merkliche Destillation beginnt im hohen Vakuum schon bei relativ tiefen Temperaturen. F. Krafft (Berl. Ber. 36, 1690 (1903)] beobachtete eine solche beim Zn bei 300°, beim Cd bei 320°, beim Sb bei 670°, beim Bi bei 540°, beim Ag bei 1200°, beim Cu bei 1315° und beim Au bei 1375°.

Über die Siedepunkte einiger Metalle beim Druck einer Atmosphäre gibt folgende Tabelle eine Übersicht:

Cd	D. Berthelot	778°	Ag	v. Wartenberg	2070°
Zn	„	918°		Greenwood	1955°
Mg	Ditte	1100°	Al	„	1800°
	Greenwood	1120°	Mn	„	1900°
Sb	Meusching u. V. Meyer	>1437°	Cr	„	2200°
	Greenwood	1440°	Sn	v. Wartenberg	>2200°
Bi	Barus	1550°		Greenwood	2275°
	Greenwood	1420°	Cu	v. Wartenberg	>2200°
Pb	„	1525°		Greenwood	2310°
			Fe	„	2450°

feld des Kristallzustandes von den Feldern der isotropen Zustände, des Dampfes und der Flüssigkeit, abgegrenzt sein. Da mit steigender Temperatur die kinetische Energie der Moleküle zunimmt, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Gleichgewichtskurve, die Schmelzkurve, zu sehr hohen Temperaturen ansteigt, da sonst die das Raumgitter zusammenhaltenden Kräfte sehr wachsen müßten. Es ist wahrscheinlich, daß die Schmelzkurven entweder bei wachsendem Druck asymptotisch einer maximalen Temperatur sich nähern oder bei endlichen Drucken bis zu einer maximalen Schmelztemperatur steigen und dann bei höheren Drucken fallen.

Eine eingehendere theoretische Untersuchung[1] ergab, daß, wenn die Volumendifferenz Δv für einen Kristall und seine Schmelze bei einem endlichen Druck durch den Nullwert geht, es bei derselben Temperatur zwei Gleichgewichtsdrucke geben muß. Wenn also diese Bedingung zutrifft, so muß die Schmelzkurve ein Maximum haben. In diesem Maximum ist $\Delta v = 0$, hier tritt also beim Schmelzen keine diskontinuierliche Volumenänderung auf, während in allen anderen Punkten der Schmelzkurve das Volumen beim Schmelzen sich diskontinuierlich ändert. Unterhalb des Druckes des maximalen Schmelzpunktes nimmt das Volumen beim Schmelzen diskontinuierlich zu, oberhalb dieses Druckes nimmt es diskontinuierlich ab.

Die Volumendifferenz Δv geht aber nicht nur in einem Punkte der Schmelzkurve durch den Nullwert, sondern außerdem noch in einer Reihe anderer Punkte innerhalb des Zustandsfeldes des Kristallisierten, die auf der neutralen Kurve $\Delta v = 0$ (Fig. 10) liegen. Kristallisiert eine unterkühlte Flüssigkeit in einem Punkte dieser Kurve, so tritt hierbei keine Volumenänderung ein. Der Schnittpunkt dieser neutralen Kurve mit der Schmelzkurve ist vor allen anderen Punkten dieser Kurve dadurch ausgezeichnet, daß in ihm die Umwandlung der isotropen Phase in die anisotrope reversibel ist, während in den anderen Punkten der neutralen Kurve nur die isotrope in die anisotrope übergehen kann. Dieser Punkt ist ferner dadurch ausgezeichnet, daß er die maximale Schmelztemperatur des Stoffes darstellt; weil für die Schmelzkurve die Gleichung $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R_p}$ gilt, und weil $\Delta v = 0$ ist, während die Schmelzwärme R_p einen endlichen Wert besitzt, so wird die Tangente der Schmelzkurve im Schnittpunkt mit der neutralen Kurve parallel der p-Achse verlaufen, dieser Punkt also das Maximum der Schmelzkurve sein.

[1] *Ann. d. Phys.* **36**, 1027 (1911).

Eine andere neutrale Kurve, auf der die Schmelzwärme R_p durch den Nullwert geht, ist durch die Linie $R_p = 0$ (Fig. 10) angedeutet. Der Schnittpunkt dieser Kurve mit der Schmelzkurve gibt den maximalen Schmelzdruck an. In diesem Punkt verläuft die Tangente an die Schmelzkurve parallel der T-Achse, weil in obiger Gleichung $R_p = 0$ wird, während der Zähler $\Delta v T$ einen endlichen Wert hat. Der weitere Verlauf der Gleichgewichtskurve anisotroper und isotroper Zustände wird dadurch bestimmt, daß nach dem Wärmesatz von Nernst R_p beim absoluten Nullpunkt auf der Gleichgewichtskurve verschwindet, infolgedessen wird $\frac{dT}{dp}$ bei $T = 0$ ein zweites Mal unendlich groß.

Der Druck des maximalen Schmelzpunktes ist bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden. Bei den Metallen wird er jedenfalls sehr hoch liegen, um eine Zahl zu nennen, wohl über 50000 kg pro 1 qcm.

Die Erfahrung hat ferner gelehrt, daß sehr häufig aus Flüssigkeiten nicht nur eine, sondern mehrere Kristallformen kristallisieren, die sich nach ihren Eigenschaften, Volumen, Wärmeinhalt usw. voneinander unterscheiden. Diese Kristallarten kann man auf Grund ihrer gegenseitigen Stabilitätsbeziehungen in zwei Gruppen unterbringen. Die eine Gruppe bilden die total instabilen, die andere die partiell instabilen Formen. Die Schmelzkurven der total instabilen Formen schneiden die Schmelzkurve der stabilen Form nicht, sondern verlaufen innerhalb des Zustandsfeldes der stabilen Form in ziemlich konstanten Abständen von der Schmelzkurve der stabilen Form. Dagegen schneiden sich die Schmelzkurven der beiden partiell stabilen Formen 1 und 2 (Fig. 11). In diesen Schnittpunkt t_2 trifft dann immer eine dritte Gleichgewichtskurve $u\,t_2$ ein, auf der die beiden partiell stabilen Formen im Gleichgewicht sind. Dieser Tripelpunkt t_2 ist in mancher Beziehung dem Tripelpunkt t_1 analog: während im Punkte t_1 drei Phasen, Dampf, Flüssigkeit und die Kristallart 1, miteinander im Gleichgewicht sind, sind im Tripelpunkt t_2 die Flüssigkeit und die beiden Kristallarten 1 und 2 miteinander im Gleich-

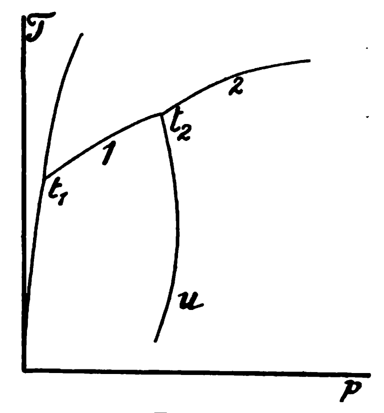


Fig. 11.

gewicht. Außer den beiden Kristallarten 1 und 2, von denen jede ein Feld stabiler Zustände hat, können noch total instabile Formen auftreten. Wie die Theorie[1] es zuläßt und die Erfahrung[2] es bestätigt, verlaufen die Gleichgewichtskurven dieser instabilen Formen mit stabilen Phasen den Gleichgewichtskurven des Zustandsdiagrammes (Fig. 11) ziemlich parallel, jedenfalls schneiden sich diese Kurven untereinander nicht. Die Gleichgewichtskurven eines Teils der instabilen Formen fallen also in das Zustandsfeld der Kristallart 1 und die der anderen instabilen Formen in das Zustandsfeld der Kristallart 2. Diese Tatsache weist darauf hin, daß zwischen den Zustandsgleichungen der Formen, deren Gleichgewichtskurven sich nicht schneiden, eine nähere Verwandtschaft besteht, als zwischen den Zustandsgleichungen der Formen, deren Gleichgewichtskurven sich schneiden. Die instabilen Formen ordnen sich also entweder der Kristallart 1 oder der Kristallart 2 zu. Eine solche Gruppe von Kristallformen verschiedener Stabilität ist also dadurch gekennzeichnet, daß ihre Gleichgewichtskurven mit anderen Phasen sich untereinander nicht schneiden. Außer diesem Kennzeichen gibt es noch andere Kennzeichen für die Zugehörigkeit zweier Kristallarten zu derselben Gruppe. Wenn das Volumen der instabilen Form größer ist als das der stabilen Form, und für die Schmelzwärmen die umgekehrte Beziehung gilt, so gehören die beiden Formen aller Wahrscheinlichkeit nach zu derselben Gruppe.

Ferner lehrt die Erfahrung, daß aus normalen Flüssigkeiten, die, nach der Temperaturabhängigkeit ihrer Oberflächenspannung, ihrer Verdampfungswärme und der Schmelzwärme der aus ihr sich bildenden Kristallarten zu urteilen, nur aus einer Molekülart bestehen, immer nur eine Gruppe von Formen kristallisiert, während aus Flüssigkeiten, die auf Grund jener Eigenschaften als Gemenge verschiedener Moleküle, als assoziiert zu betrachten sind, in der Regel zwei oder mehrere Gruppen von Formen kristallisieren. Atomistisch sind diese Erfahrungen in folgender Weise zu deuten.

Die Formen verschiedener Stabilität derselben Gruppe einer normalen Flüssigkeit werden von ein und derselben Molekülart aufgebaut, indem diese verschiedene Raumgitter, denen verschiedene Stabilitäten zukommen, besetzt. Dasselbe wird offenbar auch für

---

[1] Zur Thermodynamik der Einstoffsysteme II. *Ann. d. Phys.* **40**, 297 (1913).

[2] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **84**, 257 (1913) und F. Körber, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **82**, 45 (1913).

die Formen einer Gruppe, die aus assoziierten Flüssigkeiten entstehen, gelten. Dagegen werden die Formen verschiedener Gruppen, die nur bei assoziierten Flüssigkeiten auftreten, aus verschiedenen Molekülarten aufgebaut, indem dieselben gleiche oder verschiedene Raumgitter besetzen. Die Formen einer Gruppe können wegen ihrer verschiedenen Stabilität untereinander nicht ins Gleichgewicht kommen, denn für die verschiedenen Raumgitteranordnungen derselben Molekülart wird es wahrscheinlich eine bestimmte Reihenfolge der Stabilitäten geben, die für das ganze Zustandsfeld der stabilsten Form dieselbe bleibt. Wenn dagegen zwei Formen miteinander ins Gleichgewicht kommen können, so werden diese aus verschiedenen Molekülen bestehen, und das Gleichgewicht würde dadurch bedingt sein, daß sich in derselben Zeit an der Berührungsfläche beider Formen ebenso viele Moleküle der einen Form in die der anderen umwandeln, als sich Moleküle der ersten Form aus denen der zweiten bilden.

Das Auftreten einer Umwandlungskurve im Zustandsdiagramm, deren Existenz durch das Auffinden eines Umwandlungspunktes sichergestellt ist, weist also darauf hin, daß der betreffende Stoff in zwei Molekülarten existieren kann. Diese Molekülarten können zueinander im Verhältnis der Polymerie oder Isomerie stehen.

Umwandlungspunkte sind in den letzten Jahren für viele Stoffe gefunden worden, besonders bei hydroxylhaltigen Stoffen, dann bei vielen Salzen. Wir wollen uns hier nur auf die Umwandlungspunkte, die bei Metallen aufgefunden wurden, beschränken. Das Auftreten von Umwandlungspunkten bei den chemischen Elementen steht in ziemlich deutlicher Beziehung zu ihrer Stellung im periodischen System, hängt also vom inneren Aufbau der Atome ab.

Die ferromagnetischen Metalle:

Fe Co Ni

die zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, sind durch Umwandlungspunkte ausgezeichnet. Dieselben liegen bei folgenden Temperaturen:

	770°		
Fe	890°	Co 1150°	Ni 350°
	1410°		

Bei den Umwandlungspunkten des Eisens treten diskontinuierliche Änderungen des Wärmeinhaltes auf. Die Volumenänderung bei 760° ist nicht merklich (le Chatelier und Charpy); bei Temperatursteigerung tritt bei 860° eine deutliche Kontraktion des Eisens ein;

über die Volumenänderung bei 1411° ist nichts bekannt. Die Umwandlung des Ni ist von einer sehr kleinen diskontinuierlichen Änderung des Wärmeinhaltes begleitet (Baykow), die Volumenänderung konnte nicht nachgewiesen werden. Beim Co sind die Änderungen des Wärmeinhaltes und des Volumens nicht gemessen, jedenfalls sind dieselben recht klein. Diejenige Eigenschaft, die sich besonders stark beim Fe bei 770°, beim Co bei 1150° und beim Ni bei 350° ändert, ist die magnetische Permeabilität.

In einer anderen natürlichen Gruppe des periodischen Systems sind, wenn auch nicht für alle, so doch für die meisten Glieder derselben Umwandlungspunkte nachgewiesen worden. Es handelt sich hier um die beiden natürlichen Untergruppen des C und Ge.

C Si Ti Zr Th
Ge Sn Pb

Für den Kohlenstoff muß eine Umwandlungskurve, auf der Graphit und Diamant miteinander im Gleichgewicht sind, existieren; ihre Lage auf der pT-Ebene ist unbekannt. Silicium kristallisiert wie Wasser und Wismut unter Volumenvergrößerung; flüssiges Silicium ist also aller Wahrscheinlichkeit nach eine assoziierte Flüssigkeit; dementsprechend sind auch Umwandlungspunkte bei kristallisiertem Si zu erwarten. In der Tat haben Koenigsberger und Schilling[1] gefunden, daß der elektrische Widerstand des Si sich bei 214° und bei 435° diskontinuierlich in reversibler Weise ändert. Auch für Titan wurde von ihnen eine solche Änderung bei 310° aufgefunden.

Beim Zr und Th scheint nach Umwandlungspunkten nicht gesucht worden zu sein, dasselbe gilt für Ge. Beim Sn sind zwei Umwandlungspunkte bei 18° und 161° gefunden worden.[2] Dagegen ist beim Pb ein Umwandungspunkt bei kleinem Drucke nicht gefunden worden.

Ferner hat das Tl einen Umwandlungspunkt bei 226°. Hier wächst der Wärmeinhalt diskontinuierlich, während das Volumen und der elektrische Widerstand diskontinuierlich abnehmen. Für die beiden seltenen Metalle der natürlichen Gruppe des Tl, das Ga und In, liegen bisher keine Untersuchungen vor.

Schließlich ist für das Zn ein Umwandlungspunkt bei 304° gefunden worden, bei dem sich der Wärmeinhalt diskontinuierlich ändert. Auf der Kurve, welche die Abhängigkeit des elektrischen Wider-

[1] *Ann. d. Phys.* **32**, 179 (1910).

[2] M. Werner, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **83**, 275 (1913).

standes von der Temperatur darstellt, ist bei 310° keine diskontinuierliche Änderung, sondern nur ein Knick gefunden worden. Knicke wurden ferner bei 300° auf den Kurven der Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft des Zn gegen Platin und Fe gefunden.[1] Für die beiden anderen Metalle der natürlichen Gruppe des Zn sind bisher keine Umwandlungspunkte gefunden worden.

2. Der Wärmeinhalt.

Die spezifische Wärme anisotroper Körper ist bei nicht zu tiefen Temperaturen von der Temperatur wenig abhängig. Im allgemeinen macht sich die Tendenz, mit der Temperatur etwas anzuwachsen, bemerklich. Bei tiefen Temperaturen nimmt aber die spezifische Wärme nach Nernst in einer Weise ab, daß man allen Grund zur Annahme hat, daß die spezifische Wärme beim absoluten Nullpunkt verschwindet. Der Wärmeinhalt Q eines anisotropen Stoffes beim Druck $p=0$ und der Temperatur T ist durch die Summe $\int_0^T c_p\, dT$ gegeben; c_p bezeichnet die spezifische Wärme bei konstantem Druck. Entsprechend der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur wächst der Wärmeinhalt der Stoffe zuerst sehr langsam, dann immer schneller an (Kurve k, Fig. 12), um von $-100°$ an in der Regel fast geradlinig mit steigender Temperatur zu wachsen. Beim Schmelzpunkt T wächst der Wärmeinhalt diskontinuierlich an; dieser Anwachs ist gleich der Schmelzwärme r_p. Der Wärmeinhalt der Flüssigkeit (Kurve f) wächst immer schneller an, als der des kristallisierten Stoffes. Auch die Krümmung der Kurve des Wärmeinhalts der Flüssigkeit ist, soviel bekannt, stärker als die des kristallisierten Stoffes; vielleicht ist das aber darauf zurückzuführen, daß die Krümmung der Kurven des Wärmeinhaltes mit steigender Temperatur wächst. Für unterkühlte Zustände der Flüssigkeit gilt die gestrichelte Verlängerung der f-Kurve.

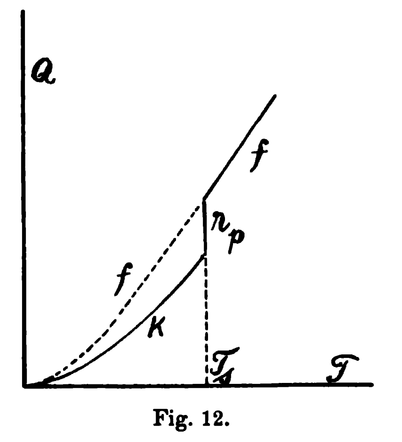


Fig. 12.

---

[1] M. Werner, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 83, 275 (1913).

Beim Siedepunkt der Flüssigkeit wächst der Wärmeinhalt nochmals diskontinuierlich an, weil hier die Verdampfungswärme aufgenommen wird. Die spezifische Wärme des Dampfes c_p ist schließlich kleiner als die der Flüssigkeit.

Es gilt also für die spezifischen Wärmen c_p'', c_p' und c_p eines Stoffes im anisotropen, im flüssigen und im dampfförmigen Zustande für Temperaturen über -100^0 die Beziehung:

$$c_p'' < c_p' > c_p.$$

Ferner gilt häufig für die spezifischen Wärmen der Flüssigkeit und der kristallisierten Stoffe in der Nähe des Schmelzpunktes T_s die Beziehung:

$$c_p' - c_p'' = \frac{r_p}{T_s}.$$

Die Kurven f und k (Fig. 12) sind also beim Schmelzpunkt häufig so gerichtet, daß sich die im Schmelzpunkte an sie gelegten Tangenten bei $T = 0$ schneiden würden.

Für verschiedene Metalle im anisotropen Zustande würden die Kurven des Wärmeinhaltes nahezu zusammenfallen, wenn man denselben nicht auf die Gewichtseinheit, sondern auf Massen, die den Atomgewichten proportional sind, bezieht, da für die kristallisierten Metalle das Dulong-Petitsche Gesetz gilt und die Abweichungen von demselben erst bei sehr tiefen Temperaturen auftreten.

Für die Schmelzwärmen der Metalle gilt nach Crompton die Regel, daß die Atomschmelzwärme dividiert durch die absolute Temperatur des Schmelzpunktes für die meisten Metalle fast denselben Wert, 2.0 cal, hat. Man darf also sagen, daß die Wärmeinhalte der Metalle pro g-Atom im Kristallzustande angenähert auf einer fast geraden Linie und die der flüssigen Metalle auf einer anderen ebenfalls fast geraden Linie liegen werden, welche mit der ersten nach dem absoluten Nullpunkt hin konvergiert. Die Abstände dieser beiden Linien bei derselben Temperatur geben die Atomschmelzwärmen an.

Bei den Verbindungen der Elemente ist der Wärmeinhalt nach dem Neumann-Koppschen Gesetz additiv durch die Wärmeinhalte der Verbindungskomponenten bestimmt. Für die Schmelzwärme nichtmetallischer Stoffe gilt, wenn die Stoffe im flüssigen Zustande nur aus einer Molekülart bestehen, nach Walden die Regel, daß die molekulare Schmelzwärme dividiert durch die absolute Temperatur des Schmelzpunktes um 13.5 cal in ziemlich engen Grenzen schwankt.

Die genauere Feststellung des Wärmeinhaltes eines Stoffes ist eine zeitraubende Aufgabe. Da bei den Gleichgewichtstemperaturen

kristallisierter Stoffe mit ihren Schmelzen die Schmelzwärme aufgenommen oder abgegeben wird, und dasselbe für die Gleichgewichtstemperaturen zweier Kristallarten, die Umwandlungspunkte, betreffs der Umwandlungswärmen zutrifft, so werden diese Tatsachen zur Bestimmung der Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte benutzt. Zu diesem Zweck nimmt man Abkühlungskurven oder Erhitzungskurven für den zu untersuchenden Stoff auf. Man bringt in die Schmelze einen thermometrischen Apparat und beobachtet für gleiche Zeitintervalle die Temperaturen des sich abkühlenden oder erwärmenden Stoffes. Bei den Temperaturen der Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte findet man auf den Abkühlungskurven Haltepunkte, bei denen die Temperatur des Stoffes infolge des Freiwerdens der Kristallisations- oder Umwandlungswärme sich eine Zeitlang unverändert erhält (Kurve 1, Fig. 13). Auf den Erhitzungskurven (Kurve 2, Fig. 13) treten dieselben Haltepunkte auf. In der Regel werden die Temperaturen der Haltepunkte auf den Erhitzungskurven etwas höher liegen als die der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven, weil der thermometrische Apparat etwas Zeit braucht, um die betreffenden Gleichgewichtstemperaturen des Stoffes anzunehmen. Je größer die Masse des thermometrischen Apparates ist, um so größer werden die Differenzen sein.

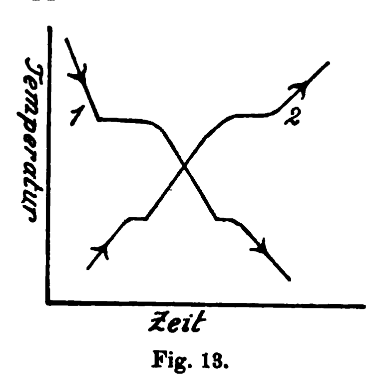


Fig. 13.

Es kann auch der Fall vorkommen, daß auf der ersten Abkühlungskurve dem Haltepunkt des Schmelzpunktes ein zweiter Haltepunkt folgt, der aber auf der Erhitzungskurve und, wenn der Stoff inzwischen nicht geschmolzen ist, auch auf der Abkühlungskurve nicht wieder auftritt. In diesem Falle ist die Umwandlung nicht reversibel, es hat sich aus der Schmelze eine instabile Kristallart gebildet, die bei der Temperatur des zweiten Haltepunktes spontan in die stabilere Kristallart übergeht. Infolgedessen fehlt auf der Erhitzungskurve der Haltepunkt. Dieser Haltepunkt wird natürlich beim Abkühlen und Erhitzen so lange fehlen, wie der Stoff hierbei nicht wieder geschmolzen wird. Wenn aber bei der Kristallisation der Schmelze sich wieder die instabile Form bildet, so wird auf der Abkühlungskurve wieder ein Haltepunkt ungefähr

bei der Temperatur des ersten Haltepunktes auftreten. In dieser Weise kann man leicht entscheiden, ob die Reaktion, welche einen Haltepunkt verursacht, reversibel oder irreversibel ist, ob es sich um die Umwandlung einer instabilen in eine stabile Kristallart oder um die reversibele Umwandlung zweier Kristallformen handelt, von denen jede bis zum Umwandlungspunkt stabil ist.

Fig. 14 stellt die Form eines Haltepunktes dar, in der er bei chemisch homogenen Metallen häufig beobachtet wird. Die Kristallisation tritt nach einer Unterkühlung von 2—20° ein. Darauf erhält sich die Temperatur des mit einem dünnen Porzellanrohr geschützten Thermoelementes einige Zeit ganz unverändert; gegen Ende der Kristallisation aber beginnt die Temperatur zunächst immer schneller, dann wieder in normaler Weise mit Annäherung an die Temperatur der Umgebung immer langsamer zu fallen. An der Grenze der Kristalle und ihrer Schmelze herrscht bei einem chemisch homogenen Stoff eine feste Temperatur. Diese Grenze rückt aber während der Kristallisation immer weiter vom Thermometer ab, indem sich um das Thermometer und an den Tiegelwänden Krusten von Kristallen bilden. Der Rest der Schmelze kristallisiert also in einer Schicht, die zwischen dem Thermometer und der Tiegelwand liegt und das Thermometer ziemlich konzentrisch umgibt. Während dieser Rest noch bei der Temperatur des Schmelzpunktes kristallisiert, ist aber die Temperatur des Thermometers zuerst langsam, dann etwas schneller gefallen. Die Kristallisation wird zur Zeit des Wendepunktes *w* der Abkühlungskurve (Fig. 14) beendet sein. Verlängert man den Teil der Abkühlungskurve, der sich auf die Abkühlung der vollständig kristallisierten Masse bezieht, über den Punkt *w* hinaus, legt dann bei der konstanten Temperatur des Haltepunktes eine Parallele zur Zeitachse, so gibt die Strecke *ad* die Zeitdauer des Haltepunktes für den Fall, daß vom Thermometer beständig die Temperatur an der Kristallisationsgrenze gemessen worden wäre.

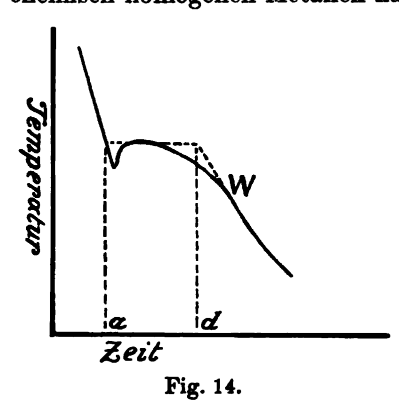


Fig. 14.

Die Zeitdauer des Haltepunktes wird der Schmelzwärme r proportional und der Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dT}{dz}$ umgekehrt pro-

portional sein. Auf Grund der Zeitdauer der Haltepunkte kann man angenäherte Bestimmungen der Schmelz- und Umwandlungswärmen ausführen. Bestimmt man für einen Stoff mit unbekannter Schmelzwärme r_x die Abkühlungskurve und unter denselben Bedingungen die Abkühlungskurve eines Stoffes mit bekannter Schmelzwärme r, so wird:

$$r_x = r \cdot \frac{(a\,d)_x \left(\frac{d\,T}{d\,z}\right)_x}{(a\,d) \cdot \frac{d\,T}{d\,z}}.$$

Hier bezeichnen (ad) und $(ad)_x$ die Zeitdauer der Haltepunkte, $\frac{d\,T}{d\,z}$ und $\left(\frac{d\,T}{d\,z}\right)_x$ die Abkühlungsgeschwindigkeiten bei den Temperaturen der beiden Haltepunkte vor Beginn der Kristallisation.

In dieser Weise kann man auch den Betrag der Schmelzwärme mit dem der Umwandlungswärme vergleichen. Beziehen sich die mit dem Index x versehenen Größen auf den Umwandlungspunkt und die anderen Größen auf den Schmelzpunkt, so ergibt sich leicht das Verhältnis von Schmelzwärme zu Umwandlungswärme. In der Regel ist die Umwandlungswärme viel kleiner als die Schmelzwärme; bei den Metallen gilt diese Beziehung immer. Bei Salzen kommen aber auch Ausnahmen vor: Beim Li_2SO_4 ist die Schmelzwärme nur $^1/_5$ der Umwandlungswärme und beim Na_2SO_4 beträgt sie 0.58 der Umwandlungswärme.[1] Beim K_2SO_4 ist die Schmelzwärme schon 3.5 und beim Rb_2SO_4 22 mal größer als die Umwandlungswärme.

Dagegen kann bei den Umwandlungswärmen der Fall vorkommen, daß bei $p = 1$ kg die Umwandlungswärme verschwindend klein ist, weil in der Nähe dieses Druckes die neutrale Kurve, auf der die Umwandlungswärme durch den Nullwert geht, die Umwandlungskurve schneidet. So ist die Umwandlungswärme des $K_2Cr_2O_7$ bei sehr erheblicher Volumenänderung außerordentlich klein, und bei der Umwandlung von α- in β-Nickel sind sowohl die Volumenänderung als auch die Umwandlungswärme ungewöhnlich klein. Schließlich geht bei der Umwandlung des Eises I' in das Eis III' bei -43^0 und 2200 kg pro 1 qcm die Umwandlungswärme durch den Nullwert, während die Volumenänderung etwa $16^0/_0$ des Volumens des gewöhnlichen Eises beträgt.[2]

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **48**, 219 (1905).
[2] *Kristallisieren und Schmelzen*, 332.

3. Das spezifische Volumen.

Die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur bei konstantem Druck wird durch eine ganz ähnliche Linie wie die des Wärmeinhaltes (Fig. 12) dargestellt. Ersetzt man in dieser Figur den Wärmeinhalt Q durch $v - v_{T=0}$ und die Schmelzwärme r_p durch die Volumenänderung Δv beim Schmelzen, so gilt das so abgeänderte Diagramm für die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur bei konstantem Druck. Wie die spezifische Wärme c_p über -100^0 mit der Temperatur nur wenig wächst, so wächst auch die Ausdehnung der Stoffe, $\frac{d_p v}{dT}$, im Kristall- und Flüssigkeitszustande mit der Temperatur nur wenig an. Nähert man sich nicht zu sehr dem kritischen Punkt, so gilt für die Ausdehnungen $\frac{d_p v}{dT}$ im dampfförmigen, flüssigen und anisotropen Zustande die Beziehung:

$$\frac{d_p v}{d T} > \frac{d_p v'}{d T} > \frac{d_p v''}{d T}.$$

Beim Schmelzpunkt sind die beiden Linien f und k, Fig. 12, welche die Volumenabhängigkeit von der Temperatur darstellen, so gerichtet, daß sie sich bei geradliniger Verlängerung bei $T=0$ schneiden würden. Es gilt also die Beziehung:

$$\left(\frac{d_p v'}{d T} - \frac{d_p v''}{d T}\right) = \frac{\Delta v}{T_s}.$$

Diese Beziehung ist viel besser erfüllt, als die analoge Beziehung für den Wärmeinhalt, und Ausnahmen von ihr kommen relativ selten vor.[1]

Eine der Dulong-Petitschen und der Neumann-Koppschen analoge Regel gilt für die Wärmeausdehnungen nicht. Ebenso wenig eine der Crompton-Waldenschen analoge Regel für die Volumenänderungen beim Schmelzen.

Ähnlich wie die diskontinuierlichen Änderungen des Wärmeinhaltes beim Schmelzen und bei Umwandlungen von anisotropen Körpern können auch die entsprechenden diskontinuierlichen Änderungen des Volumens zur Bestimmung der Schmelz- und Umwandlungstemperaturen herangezogen werden. Man bringt zu diesem Zweck den zu untersuchenden Stoff in ein Dilatometer, der freigebliebene Raum wird dann mit einer Hilfsflüssigkeit, die auf den zu untersuchenden Stoff nicht einwirken darf, angefüllt, und die

---

[1] H. Block, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 78, 385 (1911).

beobachteten Volumen werden in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Bei den Temperaturen, bei denen eine Umwandlung oder das Schmelzen eintritt, finden sich diskontinuierliche Volumenänderungen, deren Betrag aber nur bei besonderen Vorsichtsmaßregeln genau ermittelt werden kann. Bei höheren Temperaturen versagt dieses Verfahren, da es an geeigneten Hilfsflüssigkeiten fehlt. Man hat unter solchen Bedingungen die Abhängigkeit der Länge eines Stäbchens aus dem zu untersuchenden Material von der Temperatur ermittelt, um die Volumenänderungen bei den Umwandlungstemperaturen festzustellen.[1] Wenn das zu untersuchende Material quasi-isotrop betreffs seiner Volumenänderung ist, so führt diese Methode zum Ziel.

Zur Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen von hochschmelzenden Stoffen kann man mit Barus[2] in der Weise verfahren, daß man den zu untersuchenden Stoff in einem schwer schmelzbaren engen Rohr von etwa 10 cm Länge schmilzt, bei fester Lage des Rohres durch eine Mikrometerschraube mittels elektrischen Kontaktes die Lage des Flüssigkeitsmeniskus beim Schmelzpunkt bestimmt, dann langsam den Stoff vom unteren Ende des Rohres kristallisieren läßt und schließlich die Lage des Meniskus wieder bestimmt. Die Differenz dieser beiden Lagen, multipliziert mit dem mittleren Querschnitt des Rohres, bezogen auf die Gewichtseinheit, ergibt die Volumenänderung beim Schmelzen.

Um die Volumenänderung beim Schmelzen zum wenigsten ihrem Vorzeichen nach kennen zu lernen, hat man früher das Schweben bzw. Untersinken von festen Metallstücken in ihrer Schmelze festzustellen gesucht. Infolge mangelhafter Benetzung sinken aber Stücke solcher Metalle, die sich beim Schmelzen nicht unerheblich ausdehnen, in ihren Schmelzen häufig nicht unter. Hieraus hat man dann Volumenänderungen abgeleitet, die ihrem Vorzeichen nach unrichtig sind. Auf solche Beobachtungen ist wohl auch die Angabe zurückzuführen, daß sich das Eisen beim Schmelzen kontrahiert. Die Lunkerbildung beim Gießen von Eisen mit mehr oder weniger Kohlenstoff lehrt aber, daß das Eisen offenbar unter erheblicher Volumenverkleinerung kristallisiert.

Durch die Volumenverkleinerung bei der Kristallisation bilden sich zwischen den Kristalliten leicht Spalten und Hohlräume. Würde

---

[1] Le Chatelier, *Compt. rend.* **111**, 123—126 (1890).

[2] C. Barus, *Phil. Mag.* (V) **35**, 173 (1893).

man die Kristallisation bei höheren hydrostatischen Drucken sich vollziehen lassen, so würde man bei geeigneter Anordnung besonders dichte Konglomerate ohne jene Lücken erhalten.

Das Volumen braucht sich aber beim Schmelzen oder bei der Umwandlung zweier polymorpher Kristallarten nicht immer diskontinuierlich zu ändern; auf den betreffenden neutralen Kurven tritt eine solche Änderung nicht ein, wohl aber ändern sich auf diesen Kurven die Wärmeausdehnungen diskontinuierlich. Die Volumenisobare beim Druck des maximalen Schmelzpunktes würde also durch zwei wenig gekrümmte Kurven dargestellt, die sich bei der Temperatur des maximalen Schmelzpunktes schneiden; dieser Volumenisobare fehlt also die diskontinuierliche Volumenänderung beim Schmelzen.

Die Volumenänderung beim Schmelzen pro 1 g hängt nach M. Toepler[1] in einer natürlichen Gruppe in der Weise von der Natur des Elementes ab, daß sie mit wachsendem Atomgewicht abnimmt. Für die natürlichen Gruppen im engeren Sinne scheint sich diese Regel ausnahmslos zu bestätigen.

Tabelle 2.

Volumenänderungen beim Schmelzen in ccm pro 1 g.

Na 0.027	K 0.030 extr.	Rb 0.014	Cs 0.0139
	Zn 0.010	Cd 0.0064	Hg 0.00259
Al 0.019	—	—	Tl 0.0027
Si <0		Sn 0.0039	Pb 0.0034
P 0.019		Sb 0.0022	Bi – 0.0035
S 0.029	Se 0.018	Te 0.012	
Cl —	Br 0.051	J 0.043	

4. Das elektrische Leitvermögen.

Der in Ohm gemessene Widerstand eines Würfels von 1 cm Kantenlänge ist der spezifische Widerstand σ, das Reziproke dieses Wertes das spezifische Leitvermögen $\varkappa$.

[1] *Wied. Ann.* **53**, 343 (1894).

Über das elektrische Leitvermögen der Elemente bei 0° in reziproken Ohm, multipliziert mit 10^{-4}, gibt die Tabelle eine Übersicht.

Tabelle 3.[1]

Elektrische Leitfähigkeit der Elemente bei 0°
(rezipr. Ohm für ein ccm $\cdot 10^{-4}$).

He 0	Li 11.9	Be	B	C 0.034[2])	N 0	O 0	F 0			
Ne 0	Na 21.1	Mg 24.0	Al 37	Si	P	S 0	Cl 0			
Ar 0	K 15.0	Ca 9.5(?)	Sc	Ti 0.28	V	Cr	Mn	Fe 11.5	Ni 14.4	Co 11
	Cu 64	Zn 17.5	Ga 1.9	Ge	As 2.86	Se	Br 0			
Kr 0	Rb 7.8	Sr 4.0	Y	Zr	Nb 5.4	Mo		Ru	Rh 18	Pd 10.0
	Ag 67	Cd 14.6	In 11.9	Sn 9.8	Sb 2.6	Te	I			
Xe 0	Cs 5.2	Ba	La	Ce usw.	Ta 6.8	W		Os 10	Ir 20	Pt 9.9
	Au 47	Hg 4.5[3])	Tl 5.6	Pb 5.1	Bi 0.9					
		Ra		Th		U				

Bei einigen natürlichen Gruppen im engeren Sinne:

K Rb Cs — Zn Cd Hg — (Ge) Sn Pb — As Sb Bi,

nimmt das Leitvermögen mit steigendem Atomgewicht ab, in der Gruppe Cu Ag Au macht aber das Leitvermögen des Ag eine Ausnahme. In den Gruppen des Eisens und der Platinmetalle bestehen keine Beziehungen des Leitvermögens zu den gegenseitigen chemischen Beziehungen dieser Elemente.

Die Abhängigkeit des Leitvermögens $\varkappa$ der Metalle von der Temperatur soll durch Fig. 15 veranschaulicht werden. Mit sinkender Temperatur nimmt das metallische Leitvermögen zu, von mittleren Temperaturen an zuerst fast linear, bei tieferen Temperaturen

[1] K. Baedeker, *Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern* S. 21 (1910).

[2] Graphit.

[3] Fest, bei − 40°.

aber außerordentlich stark, so daß das Leitvermögen des Silbers bei -260^0 etwa 50mal so groß ist wie bei 0^0. Nach den Erfahrungen von Kamerlingh Onnes, Clay und Meilink[1] wird aber diese Zunahme bei ganz tiefen Temperaturen wieder geringer, so daß man vermuten darf, daß das Leitvermögen des Pb bei -258^0 und das des Au bei -265^0 ein Maximum hat. Bei noch tieferen Temperaturen wird dann das Leitvermögen wahrscheinlich sehr schnell abnehmen, um im Sinne der Auffassung von Nernst bei $T = 0$ zu verschwinden.

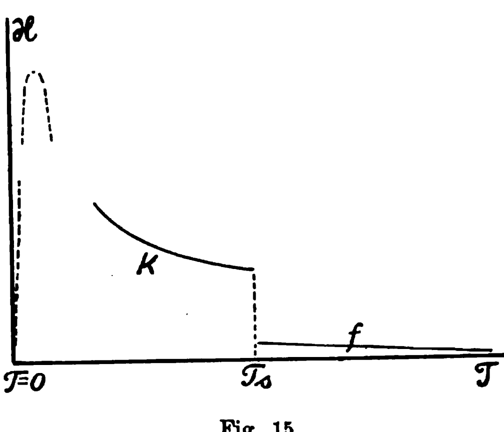


Fig. 15.

Bei mittleren Temperaturen nimmt das Leitvermögen mit steigender Temperatur ab, und zwar ist die relative Abnahme pro 1^0 nahezu gleich dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase. Beim Schmelzpunkt T_s tritt dann mit Ausnahme des Sb und Bi eine starke diskontinuierliche Abnahme des Leitvermögens ein, deren Betrag bei den einzelnen Metallen aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 4.

$\frac{\text{Leitvermögen des kristallisierten Metalls}}{\text{Leitvermögen des flüssigen Metalls}}$ beim Schmelzpunkt.

	Schmelzpunkt			
Zink	419	—	2.0 de la Rive	
Kadmium	321	1.96 Omodei	1.78 „	
Quecksilber	– 39	4.10 Weber	4.08 Bouty u. Cailletet	
Zinn	232	2.21 Vicentini	2.2 de la Rive	2.10 W. Siemens
Blei	327	1.95 u. Omodei	1.9 „	
Thallium	302	2.00 „	—	
Antimon	629	—	0.70 „	
Wismut	269	0.45 „	0.47 „	
Lithium	178	2.51 Bernini		
Natrium	98	1.37 } Matthiesen		
Kalium	62	1.44 } „		

[1] *Comm. Labor. Leiden* Nr. 95, 99c, 107c.

Bei derselben Temperatur, beim Schmelzpunkt, setzt das anisotrope Molekül, dessen Energieinhalt kleiner ist als der des isotropen, dem elektrischen Strom einen kleineren Widerstand entgegen, als das isotrope Molekül; beim Bi und Sb findet man das entgegengesetzte Verhalten.

Im flüssigen Zustande nimmt dann das Leitvermögen angenähert ebenso wie im festen Zustande mit steigender Temperatur ab. Etwa 1000° oberhalb des Schmelzpunktes würde bei linearer Abnahme das Leitvermögen der Metalle verschwinden. Die Metalle mit hohem Siedepunkte würden also im flüssigen Zustande jedenfalls recht schlechte Leiter sein. Beim Übergang zum Dampfzustande würde, nach Analogie mit dem Quecksilber zu urteilen, das Leitvermögen nochmals außerordentlich sinken.

Da das metallische Leitvermögen mit zunehmendem Volumen des Metalles abnimmt, so wäre zu erwarten, daß es bei Steigerung des hydrostatischen Druckes zunehmen wird; das trifft auch, wie aus Tab. 4 zu ersehen ist, zu. Umgekehrt sollte bei Dehnung eines Drahtes eine Abnahme seines Leitvermögens eintreten, welche, so lange die Beanspruchung die untere Elastizitätsgrenze nicht übersteigt, der Wirkung des hydrostatischen Druckes gleich, aber von entgegengesetztem Vorzeichen sein sollte. Die Messungen von H. Tomlinson[1], E. Lisell[2] und Beckman entsprechen diesen Erwartungen:

Tabelle 5.

E. Lisell. Wirkung des hydrostatischen Druckes. Prozent. Änderung des Leitvermögens pro 1 kg/qcm		H. Tomlinson. Wirkung des Zuges. Prozent. Änderung d. Leitvermögens pro 1 kg/qcm	
Pb	$14.4 \cdot 10^{-6}$	Pb	$-17.3 \cdot 10^{-6}$
Zn	6.1	Zn	− 4.4
Ag	3.5	Ag	− 4.2
Cu	1.8	Cu	− 2.3
Pt	1.8	Pt	− 2.3
Ni	1.4		

Man führt das metallische Leitvermögen auf Elektronenströme zurück und nimmt an, daß sich die Elektronen in den leeren Räumen zwischen den Metallmolekülen bewegen. Die Gesamtheit der beschriebenen Tatsachen spricht aber eigentlich nicht für diese An-

[1] H. Tomlinson, *Proc. Roy. Soc. London* 87, 386 (1885).
[2] E. Lisell, Diss. Upsala 1902 und B. Beckman, *Arsskrift* Upsala 1911.

nahme. Abgesehen von ganz tiefen Temperaturen, bei denen ja jede Bewegung, also wohl auch die Elektronenbewegung, aufhören wird, sieht man, daß das Leitvermögen schlechter wird, wenn das Gesamtvolumen und der Energieinhalt der Moleküle wachsen. Man dürfte sich also wohl die Vorstellung machen, daß die Elektronen sich in den Molekülen selbst bewegen, und daß ein Elektron sein Molekül nur verlassen kann, wenn sich diesem ein anderes genügend genähert hat. Bei hinreichender Nähe der Moleküle, bei tiefen Temperaturen, würde das Leitvermögen also sehr groß sein, weil das Übertreten des Elektrons von Molekül zu Molekül dann sehr erleichtert ist und die Bewegung der Atome im Molekül die Elektronenbewegung wenig behindert. Mit zunehmender Temperatur würde dann diese Behinderung proportional der absoluten Temperatur zunehmen. Wächst die Entfernung der Moleküle beim Schmelzen oder Verdampfen plötzlich, so wird die Gelegenheit des Elektronenaustausches vermindert und das Leitvermögen nimmt ab.

Fig. 16.

Das elektrolytische Leitvermögen $\varkappa$ unterscheidet sich vom metallischen durch die umgekehrte Temperaturabhängigkeit (Fig. 16). Bei tieferen Temperaturen ist das elektrolytische Leitvermögen verschwindend klein, erhält aber in der Nähe des Schmelzpunktes T_s, wenn dieser wie bei den Salzen bei höherer Temperatur liegt, recht merkliche Werte. Beim Schmelzpunkt wächst dann das Leitvermögen der Salze sehr erheblich und diskontinuierlich an[1], um mit steigender Temperatur weiter zu wachsen.

Das elektrolytische Leitvermögen hängt von der Zahl der Ionen in der Volumeneinheit und dem Reibungswiderstand ab, den sie bei ihrer Wanderung finden. Trennen kann man die Wirkung beider Faktoren nicht. Ionenzahl und Ionenbeweglichkeit wachsen mit der Temperatur; jedenfalls gilt das, soweit die Erfahrung bisher reicht. Wir haben also Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu erwarten. Bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes

[1] R. Lorenz, *Elektrolyse geschmolzener Salze* II, S. 199 (1905).

nimmt das Leitvermögen außerordentlich stark ab, weil die Zahl der Ionen in der Volumeneinheit außerordentlich klein wird.

Da das metallische und elektrolytische Leitvermögen die umgekehrte Temperaturabhängigkeit haben, so ist es möglich, daß bei sehr hohen Temperaturen das Leitvermögen eines geschmolzenen Salzes das seines Metalles übertreffen kann. Bei den Sulfiden der schweren Metalle und bei einigen Oxyden tritt schon bei tieferen Temperaturen ein auffallend gutes Leitvermögen auf. Beim Magnetit[1], Fe_3O_4, nimmt das Leitvermögen mit steigender Temperatur zuerst ab, erreicht bei 220° ein Minimum, um dann schnell anzuwachsen. Unter 220° deutet also die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens auf metallische Leitung hin; über 220° scheint aber das elektrolytische Leitvermögen das metallische zu übertreffen. Diese Auffassung scheint zulässig, obwohl über 220° die für die elektrolytische Leitung charakteristische Polarisation nicht beobachtet wurde; aber bei höheren Temperaturen hat es besondere Schwierigkeiten, die Polarisation nachzuweisen, da starke depolarisierende Wirkungen auftreten, wie für den Glühstift der Nernstlampe nachgewiesen ist.[2]

So wie der Schmelzpunkt durch eine diskontinuierliche Änderung des Leitvermögens, sowohl des metallischen als auch des elektrolytischen, ausgezeichnet ist, so sollte eine solche Änderung auch bei den Umwandlungspunkten auftreten. Das trifft in der Tat auch für eine Reihe von Umwandlungspunkten metallischer Körper zu, und auch für elektrolytisch leitende Körper: AgJ nach W. Kohlrausch[3] bei 145°, Ag_2S bei 175° und Ag_2Se bei 133° nach Baedeker. Während beim AgJ und Ag_2S das Leitvermögen beim Überschreiten des Umwandlungspunktes mit steigender Temperatur stark ansteigt, sinkt es beim Ag_2Se.

Es gibt aber auch einige Metalle, bei denen beim Umwandlungspunkt auf der Kurve des Leitvermögens in Abhängigkeit von der Temperatur nur ein Knick, eine merkliche diskontinuierliche Änderung aber nicht auftritt.

Bei den Umwandlungspunkten von Si, Ti und Tl tritt eine diskontinuierliche Änderung des Leitvermögens ein. Beim Eisen ist nach Le Chatelier die Änderung des Leitvermögens beim tiefstliegenden Umwandlungspunkt nicht diskontinuierlich, wie man es

---

[1] Koenigsberger, *Ann. d. Phys.* **32**, 179 (1910).
[2] Bose, *Ann. d. Phys.* (4) **9**, 164 (1902).
[3] *Wied. Ann.* 17, 642 (1882).

für ein reines Metall zu erwarten hätte, sondern eine ziemlich stetige. Auch Morris[1] und Harrison[2] fanden, daß der Widerstand des Eisens zwischen 760 und 900° schneller als bei tieferen und höheren Temperaturen wächst, daß dieses Anwachsen aber stetig vor sich geht, und daß die beiden Umwandlungspunkte Osmonds bei 760° und 880° nicht durch Diskontinuitäten auf der Kurve des elektrischen Widerstandes bezeichnet werden.

Die Umwandlungspunkte, bei denen nur ein Knick, also wohl verschiedene Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur für beide Kristallarten, aber keine Differenz des Leitvermögens beim Umwandlungspunkt selbst gefunden wird, sind die des Ni, Sn und Zn, und zwar bei 350°, 161° und circa 300°.[3]

Natürlich hat man nicht jeden Knick auf den Kurven der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur als Umwandlungspunkt anzusprechen; denn besonders bei grobkörnigen Metallen, wie beim Zn, können durch Auslösung von Spannungen bei Temperaturänderungen leicht Lücken zwischen den Kristalliten sich schließen oder bilden und dadurch Knicke vorgetäuscht werden. Die durch einen Knick auf der Kurve des Leitvermögens angezeigte Unstetigkeit in der Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens muß also durch das Eintreten diskontinuierlicher Volumen- oder Wärmeinhaltsänderungen bei derselben Temperatur bestätigt werden.

Beim Ni, Sn und Zn sind nun bei den genannten Temperaturen außer den Knicken auf der Linie des Leitvermögens noch diskontinuierliche Änderungen des Volumens oder des Wärmeinhaltes beobachtet worden, und damit ist festgestellt, daß es sich um Umwandlungspunkte handelt, bei denen die zu erwartende diskontinuierliche Änderung des Leitvermögens so gering ist, daß sie sich der Beobachtung entzieht.[3] Man darf also annehmen, daß bei diesen Umwandlungspunkten die neutrale Kurve, auf der die Differenz des Leitvermögens in je zwei anisotropen Zuständen verschwindet, die Umwandlungskurve in der Nähe des Druckes $p = 1$ kg schneidet. Dementsprechend sollte bei höheren Drucken diese Differenz merkliche Werte annehmen, nur kann man über das dann zutage tretende Vorzeichen der Differenz nichts voraussagen.

---

[1] *Phil. Mag.* [5] **44**, 232 (1897).
[2] *Phil. Mag.* [6] **8**, 192 (1902).
[3] M. Werner, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **83**, 275 (1913).

5. Die magnetischen Eigenschaften der Metalle.

Die metallischen Körper können die magnetischen Kraftlinien entweder in sich sammeln oder zerstreuen; die Körper, welche die Kraftlinien in sich sammeln, werden als paramagnetisch, diejenigen, welche sie zerstreuen, als diamagnetisch bezeichnet. Unter den paramagnetischen Stoffen zeichnen sich die ferromagnetischen durch eine ganz besonders hohe Fähigkeit, magnetische Kraftlinien in sich zu sammeln, aus. Außerdem unterscheiden sich die ferromagnetischen Stoffe noch in einer anderen Beziehung von den nichtferromagnetischen. Bei ihnen hängt nämlich die Suszeptibilität $\varkappa$ von der Feldstärke $\mathfrak{H}$ ab, indem sie bei großen Feldstärken stark abnimmt. Bei den nichtferromagnetischen Stoffen, also bei den schwach para- und bei den diamagnetischen Stoffen, ist $\varkappa$ aber meist unabhängig von der Feldstärke $\mathfrak{H}$; nimmt $\varkappa$ auch bei solchen Stoffen mit wachsender Feldstärke ab, so ist man geneigt, auf Beimengungen eines ferromagnetischen Stoffes, besonders des Eisens oder seiner Verbindungen zu schließen. Es könnte aber auch nichtferromagnetische Stoffe geben, bei denen die Suszeptibilität mit wachsender Feldstärke abnimmt.

Bezeichnet $\mathfrak{J}$ die Intensität der Magnetisierung der Volumeneinheit durch das Feld von der Stärke $\mathfrak{H}$, so ist die Suszeptibilität $\varkappa$ durch das Verhältnis $\frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{H}}$ bestimmt.

Bei den ferromagnetischen Metallen Fe, Co und Ni ist $\mathfrak{J}$ für eine konstante Feldstärke, also auch $\varkappa$ von der Temperatur sehr wenig abhängig. Nur eine sehr geringe Abnahme von $\mathfrak{J}$ macht sich mit steigender Temperatur bemerklich, dann aber nimmt $\mathfrak{J}$ bei einer bestimmten für jedes dieser Metalle charakteristischen Temperatur diskontinuierlich ab.

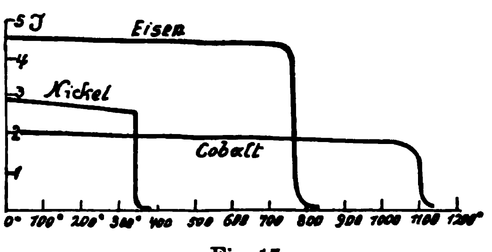


Fig. 17.

In Fig. 17 ist die Abhängigkeit von $\mathfrak{J}$ bei konstanter Feldstärke von der Temperatur dargestellt. Bei allen drei ferromagnetischen Metallen sinkt die Magnetisierung, die bei tieferen Temperaturen nahezu unabhängig von der Temperatur ist, bei einer bestimmten Temperatur fast auf den Nullwert, beim Nickel bei 350°, beim Eisen bei 760° und beim Kobalt bei 1100°. Nur ein ganz kleiner Rest der

Magnetisierung bleibt, der mit steigender Temperatur verschwindet. Das langsame Sinken von $\mathfrak{J}$ vor dem Verschwinden des Hauptteils von $\mathfrak{J}$ kann auf den Einfluß von Beimengungen, welche ausnahmslos die Temperatur des Verschwindens von $\mathfrak{J}$ erniedrigen, zurückgeführt werden. Zur Deutung des geringen Restes von $\mathfrak{J}$, der oberhalb der Temperatur des fast vollständigen Verschwindens von $\mathfrak{J}$ übrig bleibt, müßte man annehmen, daß ein kleiner Teil der ferromagnetischen Moleküle mit in die Raumgitter der aus nicht ferromagnetischen Molekülen aufgebauten Kristallformen übergeht. Wenn bei sinkender Temperatur der Ferromagnetismus wiederkehrt, scheinen dieselben Verhältnisse wieder aufzutreten, indem zuerst sehr schwacher Ferromagnetismus, dann plötzlich sehr starker erscheint und dieser seinen hohen Endwert erst bei merklicher Temperaturerniedrigung wieder annimmt. Jedenfalls darf man für die drei ferromagnetischen Metalle annehmen, daß der Hauptteil ihrer magnetischen Permeabilität bei einer bestimmten Temperatur, also in diskontinuierlicher Weise, verschwindet.

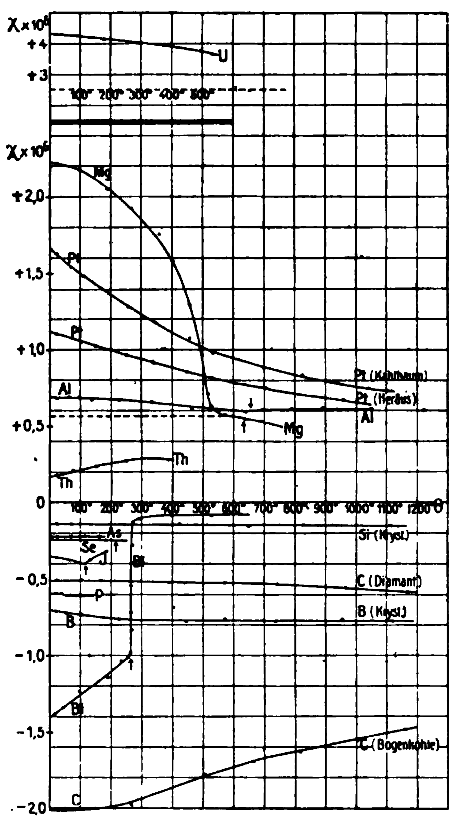


Fig. 18.

Für die nichtferromagnetischen Elemente hat K. Honda im Laboratorium von Prof. du Bois die Suszeptibilität $\varkappa$ bestimmt und durch die Dichte bei Zimmertemperatur dividiert. Die auf gleiche Volumen bei Zimmertemperatur bezogene Suszeptibilität χ ist von Honda[1] in den Figg. 18, 19, 20 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt worden.

[1] *Ann. d. Phys.* **32,** 1057 (1910).

Beim Diamant, kristallisierten Bor, Mo, W und Os ist χ von der Temperatur bis 1100° unabhängig oder fast unabhängig. Die Kurven für Mg, Ru und Mn deuten auf einen gewissen Eisengehalt dieser Metalle hin, denn χ zeigt in der Nähe der Umwandlungstemperatur des Eisens starke Abnahme bzw. beim Mn stark verminderten Anstieg mit der Temperatur; außerdem nimmt χ bei diesen Metallen mit wachsender Feldstärke stark ab.

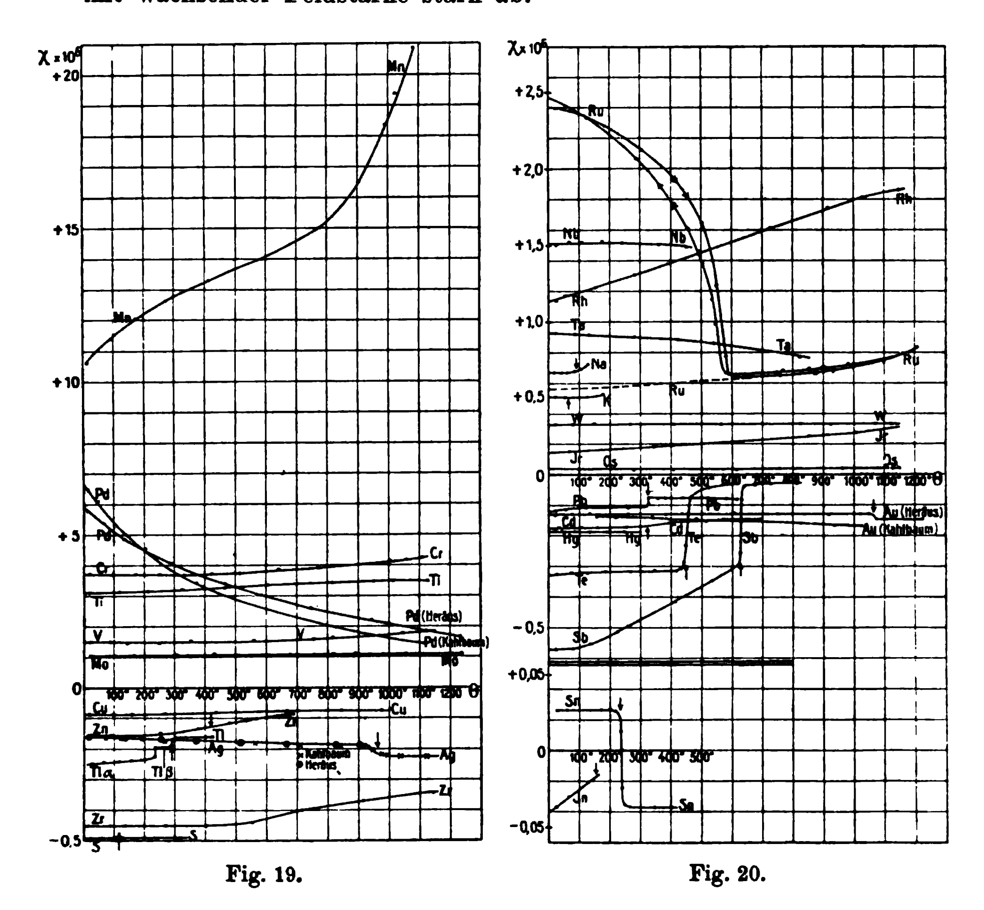


Fig. 19. Fig. 20.

Man ersieht, daß bei den Schmelzpunkten von P, Bi, Ag, Tl, Au, Pb, Te, Sb und Sn diskontinuierliche Änderungen von χ zu verzeichnen sind. Knicke auf den χ-Kurven treten bei den Schmelzpunkten des Al, J, Na und Cd auf. Keinerlei Anzeichen für das Schmelzen finden sich auf den χ-Linien des Mg, Se, Zn, S, K und In.

Wenn sich auf den χ-Linien beim Schmelzpunkt eine diskontinuierliche Änderung nicht findet, so müßte sich eine solche doch auf den Linien finden, welche $\varkappa$, bezogen auf das Volumen bei den zugehörigen Temperaturen (nicht bei Zimmertemperatur), darstellen. Wenn auf den χ-Linien, bezogen auf das Volumen bei Zimmertemperatur, sich streng genommen wirklich keine, noch so kleine Diskontinuität findet, so wäre das ein Zeichen dafür, daß auf den χ-Linien, bezogen auf die Volumen bei den zugehörigen Temperaturen, eine relative diskontinuierliche Änderung von χ auftritt, welche der relativen Volumenänderung beim Schmelzen entspricht. In allen diesen Fällen würde sich die spezifische Suszeptibilität, bezogen auf das richtige Volumen, durch das Isotropwerden der anisotropen Moleküle nicht diskontinuierlich ändern, sondern lediglich infolge der Volumenänderung. Das wird jedenfalls recht angenähert bei denjenigen Stoffen zutreffen, für die sich nach Hondas Messungen keine diskontinuierliche Änderung von χ beim Schmelzen ergeben hat. Für die Stoffe aber, bei denen sich eine diskontinuierliche Änderung von χ beim Schmelzpunkt ergeben hat, macht sich außer dem Einfluß der Volumenänderung noch ein erheblicher Einfluß der Anisotropie des Moleküls geltend. Beim Zinn ist das anisotrope Molekül para-, das isotrope diamagnetisch.

Der Umwandlungspunkt des Tl bei etwa 230° ist an einer Diskontnuität der χ-Linie deutlich zu erkennen. Beim Umwandlungspunkt des Zn bei 300° ist ein Knick auf der χ-Linie vorhanden, während der Schmelzpunkt des Zn von der χ-Linie nicht bezeichnet wird. Schließlich sind weder bei der χ-Linie des Sn sein Umwandlungspunkt bei 161°, noch auf der χ-Linie des Si die beiden Umwandlungspunkte bei 210 und 440°, noch auf der des Ti der Umwandlungspunkt bei 310° zu erkennen.

6. Die Löslichkeit von Gasen in Metallen.

A. Sieverts[1] hat die Löslichkeit besonders von Wasserstoff in Cu, Ni, Fe und Pd bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur und bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Druck bestimmt. Für konstante Temperatur ergab sich, daß die

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **60**, 129 (1907); **74**, 277 (1910); **77**, 591 (1911); *Ber. der d. chem. Ges.* **43**, 893 (1910).

gelöste Wasserstoffmenge nicht proportional dem Druck, sondern der Quadratwurzel des Druckes zunimmt. Die bei konstantem Druck, 760 mm, gelöste Gasmenge wächst in der Regel mit steigender Temperatur. In Fig. 21 geben die Ordinaten die von 100 g Metall gelösten Mengen von Wasserstoff in Milligramm an; auf der Abscissenachse sind die Temperaturen aufgetragen. Bei den Schmelzpunkten des Cu, des Fe und besonders bei dem des Ni wächst die Löslichkeit des Wasserstoffs diskontinuierlich an, beim Schmelzpunkt des Pd nimmt sie stark ab. Beim Eisen konnte zwischen 850 bis 900° ein schnelles Anwachsen der Löslichkeit des Wasserstoffes festgestellt werden; es entspricht wohl dieses beschleunigte Anwachsen innerhalb der Fehlergrenzen dem von Osmond bei 880° gefundenen Umwandlungspunkt von β- in γ-Eisen. Dem Umwandlungspunkt bei 770° scheint keine merkliche Unregelmäßigkeit auf der Löslichkeitskurve zu entsprechen. Man könnte auf Grund der Beobachtungen von A. Sieverts (Zeitschr. f. phys. Chem. 77, S. 597, Fig. 2. 1911) bei 720° ein plötzliches, wenn auch geringes Anwachsen der Löslichkeit des Wasserstoffes im Eisen konstatieren. In der Nähe des Umwandlungspunktes des Ni bei 350° liegen zu wenig Beobachtungen vor, doch wäre auch hier eine geringe diskontinuierliche Zunahme der Löslichkeit nicht ausgeschlossen.

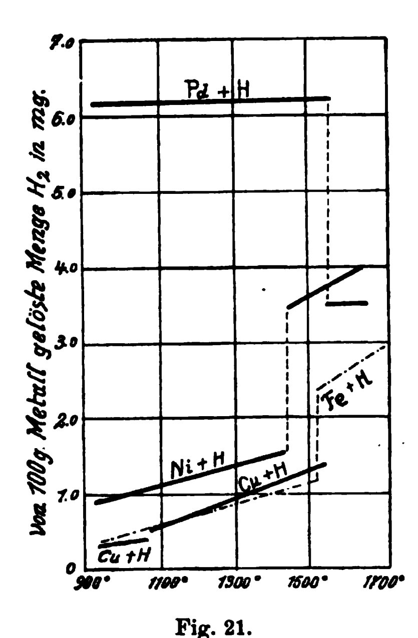


Fig. 21.

Wenn das Lösungsmittel seinen Zustand beim Überschreiten einer seiner Gleichgewichtskurven ändert, so werden der Verschiedenheit des molekularen Aufbaues der beiden verschiedenen Zustände auch verschiedene Löslichkeiten eines fremden Stoffes bei den betreffenden Gleichgewichtstemperaturen entsprechen. Infolgedessen wird einer diskontinuierlichen Änderung des Aufbaues des molekularen Lösungsmittels auch eine diskontinuierliche Änderung der Löslichkeit entsprechen.

7. Eigenschaften, die sich beim Schmelz- oder Umwandlungspunkt nicht diskontinuierlich ändern können.

Eine Eigenschaft dieser Gruppe ist der Dampfdruck. Beim Schmelzpunkt schneiden sich die Dampfdruckkurven des Kristalls und seiner Schmelze, beim Umwandlungspunkt die Dampfdruckkurven der beiden Formen, die bei der Temperatur des Umwandlungspunktes miteinander im Gleichgewicht sind. Würde bei diesen Gleichgewichtstemperaturen der Dampfdruck sich diskontinuierlich ändern, so wäre es offenbar möglich, ein Perpetuum mobile zu konstruieren. In einem U-Rohr (Fig. 22) mögen sich bei konstanter Temperatur über einer Schicht des kristallisierten Stoffes k der Dampf

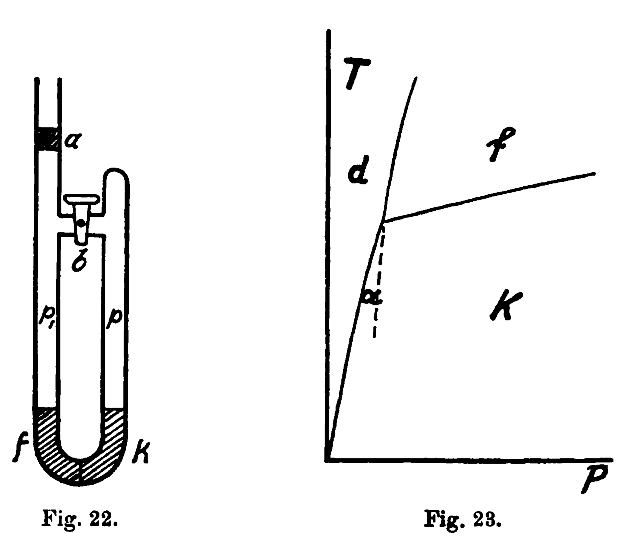


Fig. 22. Fig. 23.

vom Druck p und über der Flüssigkeitsschicht f der Dampf vom Druck p_1 befinden. Wenn $p_1 \lesseqgtr p$ wäre, so könnte man durch Öffnen oder Schließen des Hahnes b den Kolben a bewegen; man könnte also bei der Temperatur des Schmelzpunktes, wenn die Differenz $p_1 - p$ nicht Null wäre, beliebige Quantitäten von Arbeit gewinnen. Da aber die Konstruktion eines Perpetuum mobile erfahrungsgemäß nicht möglich ist, so wird offenbar $p_1 = p$. Da ferner die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur über dem flüssigen und kristallisierten Stoff verschieden sein werden, so werden sich die beiden Dampfdruckkurven beim Schmelzpunkt schneiden. Für die Lage der Dampfdruckkurven des Stoffes im Zustande einer Flüssig-

keit und eines Kristalles bei ihrem Schnittpunkt ergibt sich die Regel, daß die Verlängerung der Dampfdruckkurve der Flüssigkeit in das Zustandsfeld des Kristalles und die Verlängerung der Dampfdruckkurve des Kristalles in das Zustandsfeld der Flüssigkeit fallen muß, da man sonst zu unlösbaren Widersprüchen kommen würde (Fig. 23). Da Flüssigkeiten sich sehr häufig unterkühlen lassen — Kristalle lassen sich dagegen nie überhitzen, ohne dabei zu schmelzen —, so kann man denselben Stoff bei ein und derselben Temperatur unterhalb seines Schmelzpunktes in flüssiger und in kristallisierter Form darstellen. Der Dampfdruck der Flüssigkeit wird bei derselben Temperatur größer sein, als der des Kristalles, die unterkühlte Flüssigkeit wird also das Bestreben haben, zum Kristall zu destillieren und sich auf diesem im Kristallzustande zu kondensieren. Der Winkel α, unter dem sich die Dampfdruckkurven eines Kristalles und seiner Schmelze schneiden, wird in erster Linie um so kleiner, je kleiner der Unterschied der Volumen der Flüssigkeit und des Kristalles im Vergleich zur Volumenänderung bei der Verdampfung ist. Da die Volumenänderung bei der Verdampfung im Vergleich zu der beim Schmelzen in der Regel außerordentlich groß ist, weil die Dampfdrucke der Flüssigkeit und des Kristalles beim Schmelzpunkt sehr klein sind, so sind die Differenzen in den Dampfdrucken der unterkühlten Flüssigkeit und des Kristalles sehr klein, und es hat besonders sorgfältiger Messungen bedurft, um dieselben für Wasser[1] und Benzol[2] nachzuweisen.

Für den osmotischen Druck eines Stoffes bei seinem Schmelzpunkt werden ganz analoge Verhältnisse wie in Fig. 23 betreffs der Dampfdrucke gelten. Der osmotische Druck des in Chloroform gelösten Wassers würde derselbe sein, gleichgültig, ob das Chloroform mit flüssigem Wasser oder mit Eis bei der Gleichgewichtstemperatur von Eis und an Chloroform gesättigtem Wasser in Berührung ist. Bei tieferen Temperaturen würde der osmotische Druck im Chloroform, das mit unterkühltem Wasser in Berührung ist, größer sein als in Chloroform, das sich mit Eis bei derselben Temperatur im Gleichgewicht befindet. Da ferner der osmotische Druck mit der Konzentration des gelösten Stoffes wächst, so werden die für den osmotischen Druck geltenden Beziehungen auch auf die Löslichkeit übertragbar sein. Trägt man also in Fig. 23 an Stelle von p die Löslich-

[1] Juhlin, Ref., *Zeitschr. f. phys. Chem.* 14, 187.

[2] Forche, *Wied. Ann.* 28, 440 (1886).

keit l in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so würde man für das Eis und das Wasser zwei Kurven erhalten, die sich beim Schmelzpunkte des Eises schneiden, und unterhalb des Schmelzpunktes wäre die Löslichkeit des unterkühlten Wassers größer als die des Eises.

Was vom Dampfdruck gilt, hat für das thermodynamische Potential in weiterem Umfange Geltung. Wenn die Formen (Phasen) eines chemisch homogenen Stoffes gleiche Potentiale haben, so sind sie miteinander im Gleichgewicht. Denkt man sich für die drei Formen eines chemisch homogenen Stoffes über der pT-Ebene die Flächen des thermodynamischen Potentials konstruiert, so schneiden sich diese Flächen untereinander über den Gleichgewichtskurven von Dampf und Flüssigkeit, Flüssigkeit und Kristall, Dampf und Kristall, Kristall und Kristall. Über dem Zustandsfelde der Form, die in diesem Felde am stabilsten ist, liegt die ihr zugehörige Fläche des Potentials am tiefsten.[1]

Die elektromotorische Kraft der Umwandlungselemente[2] in Abhängigkeit von der Temperatur kann immer durch zwei Kurven, die sich im Umwandlungspunkte schneiden, dargestellt werden. Solche Elemente erhält man durch Verbindung einer gesättigten Lösung eines Salzes, das einen Umwandlungspunkt hat, und einer ungesättigten Lösung desselben Salzes mittels zweier unpolarisierbarer Elektroden. Die gesättigte Lösung muß hierbei mit dem kristallisierten Salz in Berührung sein.

Auch die Kurve der elektromotorischen Kraft eines Elementes, aufgebaut aus zwei verschiedenen Metallen und zwei geeigneten Elektrolyten, in Abhängigkeit von der Temperatur würde bei dem Schmelzpunkte jedes der beiden Metalle einen Knick zeigen. Ein solcher Knick würde auch bei einem eventuellen Umwandlungspunkt jedes der beiden Metalle auftreten.

Dasselbe würde schließlich auch für die Kurve der elektromotorischen Kraft eines Thermoelementes für jeden Schmelz- oder Umwandlungspunkt gelten. In einem solchen Fall würde, wenn die Thermokraft zweier Metalle A und B in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird und das Metall B einen Umwandlungspunkt hat, beim Überschreiten der Umwandlungstemperatur im Drahte aus dem Metall B ein Stück desselben sich in die bei höheren Tem-

[1] Zur Thermodynamik des Einstoffsystems, *Ann. d. Phys.* **36**, 1027 (1911).

[2] E. Cohen, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **14**, 53 (1894). — E. Cohen und G. Bredig, l. c. S. 535 und van t'Hoff, Cohen u. Bredig **16**, 453 (1895).

peraturen beständige Form umwandeln. An der Berührungsstelle der beiden Formen im *B*-Drahte würde keine Thermokraft auftreten. Die Thermokraft des Metalles *A* gegen die beiden Formen des *B*-Drahtes würde sich aber nach zwei verschiedenen Gesetzen mit der Temperatur ändern. Infolgedessen würden sich die beiden entsprechenden Kurven beim Umwandlungspunkt des Metalles *B* schneiden, wodurch ein Knick auf der Kurve der Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur hervortritt.

8. Zusammenfassung.

Wir können die Eigenschaften nach ihren Änderungen bei Änderungen des Aggregatzustandes in zwei Gruppen teilen. Die Eigenschaften der ersten Gruppe: das Volumen, der Wärmeinhalt, das elektrische Leitvermögen, die magnetische Suszeptibilität und die Löslichkeit von Gasen, ändern sich bei Änderung des Aggregatzustandes im allgemeinen diskontinuierlich. Nur in singulären Punkten der Gleichgewichtskurven zweier verschiedener Aggregatzustände, in den Schnittpunkten der neutralen Linien mit den Gleichgewichtskurven, kann die diskontinuierliche Änderung dieser Eigenschaften fehlen, wenn durch Änderung der Temperatur oder des Druckes der Übergang aus dem einen in den anderen Aggregatzustand veranlaßt wird.

In der Regel ist die Änderung der Eigenschaften beim Schmelzen sehr viel größer, als bei der Umwandlung zweier kristallisierter Formen.[1] Daher kommt es bei diesen Umwandlungen viel häufiger vor, daß die Änderung einer der genannten Eigenschaften auf einen unmerklichen Betrag sinkt, als beim Schmelzen.

Die Eigenschaften der zweiten Gruppe: der Dampfdruck, das thermodynamische Potential, die elektromotorische Kraft von Umwandlungselementen und Thermoelementen, ändern sich bei Änderungen des Aggregatzustandes nie in diskontinuierlicher Weise; würde eine solche Änderung eintreten, so wäre die Konstruktion eines Perpetuum mobile möglich.

---

[1] Als Ausnahmen sind zu verzeichnen die große Volumenänderung bei der Umwandlung von Eis I und Eis III (*Kristallisieren und Schmelzen* S. 339), welche die Volumenänderung beim Schmelzen beider Eisarten übertrifft, die großen Umwandlungswärmen beim Li_2SO_4 und Na_2SO_4, welche die betreffenden Schmelzwärmen übertreffen (S. 35) und die Änderungen der magnetischen Suszeptibilität bei den ferromagnetischen Metallen.

Wenn in den singulären Punkten der Gleichgewichtskurve oder auf den neutralen Kurven für die Eigenschaften der ersten Gruppe eine diskontinuierliche Änderung bei der Umwandlung des Stoffes nicht eintritt, so treten doch in den Abhängigkeiten dieser Eigenschaften vom Druck oder von der Temperatur diskontinuierliche Änderungen auf, da die Eigenschafts-Isothermen oder -Isobaren sich beim Gleichgewichtspunkt unter einem größeren oder kleineren Winkel schneiden. Dasselbe gilt auch für die Änderungen der Eigenschaften der zweiten Gruppe mit der Temperatur und dem Druck. Sollte im ersten Differentialquotienten einer Eigenschaft der zweiten Gruppe eine Diskontinuität in einem Punkte der Gleichgewichtskurve nicht auftreten, so ist dieselbe für den zweiten Differentialquotienten zu erwarten.

Für die Praxis der Feststellung von Umwandlungspunkten ergeben sich hieraus folgende Regeln:

1. Die Messung der Eigenschaften der ersten Gruppe behufs Auffinden von Umwandlungspunkten stellt geringere Anforderungen an die Genauigkeit der Messung, als die Messung der der zweiten Gruppe.

2. Wenn der Isotherme oder Isobare einer Eigenschaft der ersten Gruppe die Diskontinuität bei der Umwandlung fehlt, so wird dieselbe auf den entsprechenden Kurven des ersten Differentialquotienten der Eigenschaft in Abhängigkeit von dem Druck bzw. der Temperatur auftreten.

C. Die Änderung der Eigenschaften bei der Bearbeitung der Metalle.

Nach dauernden Deformationen von Metallen beobachtet man folgende Änderungen ihrer Eigenschaften. Ihre Elastizitätsgrenze wächst ganz außerordentlich und kann beim Kupfer bis zum 14fachen Betrage ihres Wertes am nicht deformierten Metall, das durch Kristallisation aus der Schmelze entstanden ist, steigen. Dabei ändern sich die elastischen Eigenschaften selbst, der Elastizitätsmodul usw. aber verhältnismäßig nur wenig. Für den Elastizitätsmodul sind Änderungen bis zu $20^0/_0$ gefunden worden. Dieselbe Größenordnung kann bei einer gewissen Art der Bearbeitung, dem Drahtziehen, die Änderung einer zweiten Gruppe von Eigenschaften, des elektrischen Leitvermögens und voraussichtlich auch des Wärmeleit-

vermögens, erreichen, doch gehen die Änderungen der beiden Eigenschaftsgruppen einander nicht parallel. Für das spezifische Volumen ist mit Sicherheit nachgewiesen, daß bei sehr starken Deformationen, wie beim Drahtziehen, das spezifische Volumen der Metalle sich ändert, und zwar um einige Zehntel Prozente. Auch der Energieinhalt der Metalle wächst bei ihrer Bearbeitung. Wie wir sehen werden, treten bei der Metallbearbeitung auch bei anderen Eigenschaften Änderungen auf.

Typisch für alle diese Änderungen der Eigenschaften ist, daß sie durch Erhitzen des bearbeiteten Metalles rückgängig gemacht werden können.

Zur Deutung der sehr merkwürdigen Änderungen der Eigenschaften metallischer Körper bei ihrer permanenten Deformation hat man drei verschiedene Vorstellungen entwickelt.

Die landläufige Deutung nimmt die Bildung einer neuen Modifikation des Metalles bei seiner dauernden Deformation an. Da die Änderung der Eigenschaften mit dem Grade der Deformation wächst, so nimmt man an, daß die Menge der neuen Modifikation mit dem Deformationsgrade zunimmt, und daß durch ihr Entstehen die Änderung der Eigenschaften bedingt wird. Mikroskopisch kann aber die Bildung einer solchen neuen Modifikation nicht nachgewiesen werden. Diese Deutung ist von Beilby[1] mit der Motivierung, daß bei der Deformation die Raumgitter der Kristallite in Unordnung geraten, dahin spezialisiert worden, daß sich bei der Deformation amorphe Teile bilden, deren Menge mit dem Deformationsgrade zunimmt. Wir werden aber sehen, daß die Kristalle Schutzvorrichtungen besitzen, die sie bei Deformationen vor dem Amorphwerden bewahren.

Die Modifikationshypothese ist zu einer Zeit aufgestellt worden, als man von den Zustandsdiagrammen der Metalle nichts wußte. Heutzutage hat man mit der Annahme von Modifikationen etwas vorsichtiger zu sein, um mit den Erfahrungen, welche durch die Zustandsdiagramme wiedergegeben werden, nicht in Widerspruch zu geraten.

Ein zweiter Gesichtspunkt ist neuerdings von A. Smits[2] wieder betont worden. Durch Druck- und Temperaturänderungen kann sich die molekulare Zusammensetzung eines Stoffes ändern. Wenn die Änderung der molekularen Zusammensetzung nun nicht rever-

[1] *Proc. Roy. Soc. London* 76 A, 462 (1905).

[2] *Zeitschr. f. phys. Chem.* 76, 444 (1911).

sibel ist, so können nach einer Änderung des Druckes und der Temperatur Änderungen der Zusammensetzung bei Wiederherstellung der Anfangswerte von Druck und Temperatur zurückbleiben, die natürlich eine Änderung der Eigenschaften nach der Deformation bedingen würden. Da es sich hierbei um die Änderung der inneren Zusammensetzung handelt, so wären Änderungen im mikroskopischen Gefüge des betreffenden Stoffes nicht notwendig. Im allgemeinen wird eine Änderung der Temperatur um einige Grade dieselbe Änderung der inneren Zusammensetzung hervorrufen, die eine Änderung des Druckes um einige 1000 Atmosphären bedingt. Da aber auch nach starken schnellen Temperaturänderungen von 100° und 1000° eine merkliche Änderung in den Eigenschaften vieler Metalle nicht nachzuweisen ist, so ist es nicht zulässig, die durch relativ geringe Druckänderungen bedingten Eigenschaftsänderungen auf eine Änderung der inneren Zusammensetzung zurückzuführen. Dazu kommt, daß nach der Wirkung eines hohen hydrostatischen Druckes (bis zu 3000 kg pro 1 qcm), wobei dauernde Deformationen des gepreßten Metallstückes nicht zurückbleiben, keine Änderungen der Eigenschaften beobachtet werden. Die Änderung der Eigenschaften ist an eine Deformation des Metalles gebunden; die Größe der Druckänderung selbst kommt nur insofern in Betracht, als sie zur Erzielung der Deformation notwendig ist.

Eine dritte Deutung der Wirkung der Kaltbearbeitung der Metalle auf ihre Eigenschaften hat der Verfasser[1] auf Grundlage kristallographischer Tatsachen ausgearbeitet. Diese wird im folgenden, entsprechend der Bedeutung der Frage, an einem reichen Tatsachenmaterial durchgeführt werden.

1. Kristallographische Unterlagen.

Die Deformationen eines Kristalles sind unterhalb der Elastizitätsgrenze immer homogene Deformationen, d. h. Punkte gleicher Abstände in parallelen Geraden behalten gleiche, wenn auch veränderte Abstände und befinden sich nach der Deformation wiederum auf parallelen Geraden.[2] Wächst die Deformation über die durch die Elastizitätsgrenze bestimmte hinaus, so sind die nun auftretenden

[1] *Zeitschr. f. Elektrochemie* **14**, 584 (1912).

[2] W. Thomson und P. Tait, *Lehrbuch der math. Physik*, übersetzt von H. Helmholtz I.

Deformationen am einzelnen Kristall ebenfalls homogene Deformationen. Hierbei kann einerseits eine Verschiebung in der Art stattfinden, daß in dem verschobenen Teil des Kristalles keine Änderung der optischen Orientierung gegen den ruhenden stattfindet. In diesem Falle werden die beiden Teile des Kristalles nur gegeneinander verschoben (Fig. 24). Oder es tritt andererseits bei der Verschiebung in einer Lamelle zwischen dem verschobenen und dem ruhenden Teil eine Änderung der optischen Orientierung ein; in diesem Falle findet in der Lamelle neben der Schiebung auch eine Drehung statt, die Lamelle klappt zu einer Zwillingslamelle um (Fig. 25). Beide Arten der Gleitung können, ohne daß ein Bruch eintritt, auf weite



Fig. 24. Fig. 25.

Strecken hin ausgeführt werden. Die erste einfachere Art der Gleitung ist erst später von O. Mügge[1] gefunden und als Translation bezeichnet worden, während die zweite kompliziertere Art der Gleitung, die von E. Reusch[2] entdeckt wurde, als „einfache Schiebung" bezeichnet wird.[3]

Gleitebenen treten in den Kristalliten plastischer Metalle bei Deformation derselben immer und in um so größerer Zahl auf, je stärker des Metall deformiert wird. Es ist lange bekannt, daß auf einer gut polierten Metallfläche nach Deformation des Metallstückes viele feine dunkle Linien auftreten, die sich bis zu den Grenzen des Kristalliten, in dem sie auftreten, erstrecken. Deformiert man im Schraubstock vorsichtig einen Metallwürfel, dessen eine Seite poliert ist, durch einen Druck parallel der polierten Seite, so sieht man bei mikroskopischer Beobachtung zuerst in wenigen Kristalliten dunkle Linien senkrecht zur Druckrichtung auftreten. Bei Steigerung des Druckes, also bei Vergrößerung der Deformation, treten dann noch in anderen Kristalliten schwarze Linien mit immer abnehmender Neigung zur Druckrichtung auf. Diese dunklen Linien,

[1] O. Mügge, *N. Jahrb. f. Min.* **1895**, II, S. 211.
[2] E. Reusch, *Pogg. Ann.* **132**, 441 (1867); **147**, 307 (1872).
[3] Ausführlicheres hierüber findet man in dem vorzüglichen *Lehrbuch der Kristallographie* von Th. Liebisch.

die Gleitlinien, entsprechen den Schnitten der Schliffebene mit den Gleitebenen. Auf der Gleitlinie ist durch Gleitung eine Diskontinuität, eine Stufe, entstanden. Bei Vertikalbeleuchtung erscheinen diese Stufen als dunkle Linien, wenn die polierte Ebene hell erscheint.[1]

Beim Gold und Kupfer treten bei schwachen Deformationen zuerst die Gleitlinien, dann erst bei stärkeren Deformationen die

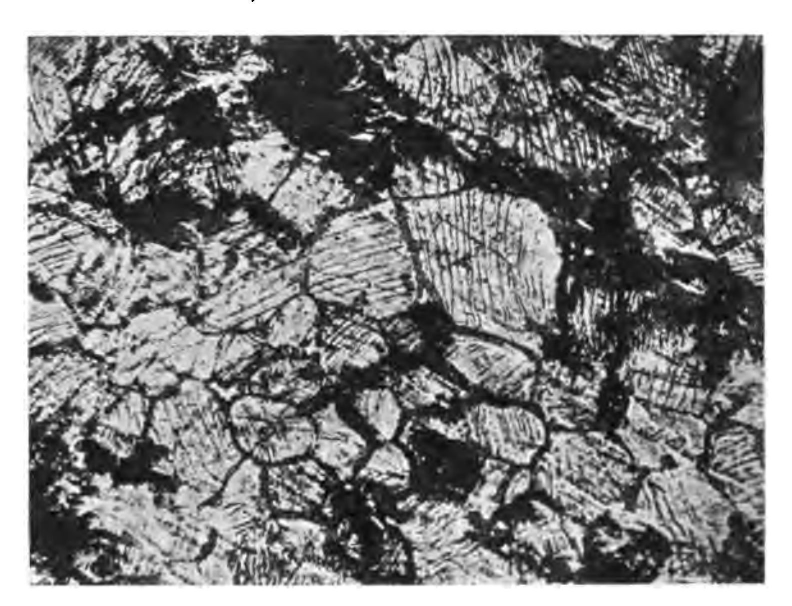


Fig. 26. Weiches Eisenstück nach starker Deformation. 300 fache Vergrößerung.

Umrisse der Kristallite hervor, indem ihre Schliffebenen sich mehr oder weniger neigen. Bei anderen Metallen ist die Reihenfolge dieser Erscheinungen die umgekehrte, zuweilen treten sie, wie

---

[1] In der Festigkeitslehre wird gezeigt, daß der kleinste Wert der Druckfestigkeit für eine Neigung der Gleitebene gegen die Druckrichtung von $\alpha = 45^0$ zu erwarten ist. Dem Druck pro Flächeneinheit P hält die Schubfestigkeit des Materials pro Flächeneinheit F das Gleichgewicht. Es wird also gelten:

$$P \cos \alpha = F \frac{1}{\sin \alpha} \quad \text{oder} \quad P = F \frac{2}{\sin 2\alpha}.$$

Für $\alpha = 45^0$ ergibt sich ein Minimum von P. Die zuerst auftretenden Gleitebenen, deren Gleitlinien senkrecht zur Druckrichtung stehen, werden also mit der Druckrichtung einen Winkel von 45^0 bilden.

beim Ag und Ni, fast gleichzeitig auf.[1] Daher kann man nach stärkeren Deformationen nicht alle Kristallite gleichzeitig im Gesichtsfelde des Mikroskopes scharf sehen. Fig. 26 gibt das Bild der polierten Fläche eines sehr weichen Eisenstückes nach starker Deformation[2] und Fig. 27 das Bild einer polierten Fläche von Elektrolytkupfer nach der Deformation.[3] Beim Eisen sind in allen Kristalliten Gleitflächen entstanden, und ein Teil der Kristallite hat sich erheblich verschoben, so daß er dunkel erscheint, weil er kein Licht ins Okular reflektiert. Beim Elektrolytkupfer ist die Deformation viel geringer gewesen und die langgestreckten Kristallite, die senkrecht auf der Elektrode sitzen, sind kaum gegeneinander verschoben. Die Gleitlinien verlaufen fast senkrecht zur Druckrichtung und setzen an der Grenze zweier Kristallite ab oder ändern an diesen Grenzen ihre Richtung.



Fig. 27
Gleitlinien, durch einseitigen Druck parallel zur Stromrichtung auf poliertem Elektrolytkupfer erzeugt. Wachsrichtung der Kristallite von unten nach oben.

2. Die Fähigkeit der Gleitebenenbildung und die Plastizität.

Die Vorbedingungen der Plastizität eines Kristalles wird man dahin zu formulieren haben, daß die Zahl der Systeme von Gleitebenen mindestens drei sein muß, und daß die Bruchfestigkeit eines von drei Gleitflächen begrenzten Kristallelementes im Vergleich zu den die Gleitung hervorrufenden Kräften möglichst groß ist. Ist diesen Bedingungen genügt, so wird das Material plastisch sein können; es wird sich bei genügender Größe der beanspruchenden Kraft deformieren lassen, ohne daß in ihm Brüche und Risse auftreten; es wird zu fließen beginnen, wenn die wirkenden Kräfte eine bestimmte Größe erreicht haben.

---

[1] O. Faust u. G. Tammann, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **75**, 108 (1910).
[2] Ewing u. Rosenhain, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **193** A, 353 (1900).
[3] O. Faust, *Zeitsch. f. anorg. Chem.* **78**, Taf. IV, Fig. 13 (1912).

Doch reicht die Erfüllung jener Bedingungen noch nicht hin, um die großen Unterschiede in der Deformationsfähigkeit der Kristalle verschiedener Stoffe, wie Kalkspat und Gold, und wahrscheinlich auch ein und desselben Kristalles bei verschiedenen Temperaturen zu erklären. Wenn jene Vorbedingungen erfüllt sind, so muß noch der Hauptbedingung genügt werden; es müssen sich nämlich, sowie die Deformation über die elastische hinaus wächst, möglichst viele Gleitflächen im Kristall bilden, denn, je größer die Zahl der Gleitflächen desselben Systems bei der Deformation ist, um so plastischer wird der Kristall sein.

Wirkt an zwei Würfeln, geschnitten aus zwei verschiedenen Kristallen, je ein scherendes Kräftepaar von gleicher Stärke parallel der Gleitrichtung, so kann, je nach der Natur des Stoffes der beiden



Fig. 28. Fig. 29.

Kristalle, die eintretende Deformation durch Bildung einer verschiedenen Zahl von Gleitflächen in ihren Folgen eine verschiedene sein. In Fig. 28 führt die Bildung einer Gleitfläche bei einer viermal kleineren Verschiebung zur Teilung des Würfels als in Fig. 29 die Bildung von vier Gleitflächen. Die Deformierbarkeit wird also durch die Zahl n der Gleitflächen auf der Längeneinheit senkrecht zur Gleitrichtung bestimmt. Diese Zahl n wird sich mit dem Gleitflächensystem in demselben Kristall ändern.

Die Zahl der Gleitebenen ist, wie die Beobachtung lehrt, sehr viel kleiner als die Zahl der Molekülschichten. Würde sie an die Zahl der Molekülschichten heranreichen, so wären die durch die Gleitflächen hervorgerufenen Rillen auf den betreffenden Flächen des deformierten Kristalls gar nicht wahrzunehmen. Es entsteht also die Frage, warum sich die einzelnen Molekülschichten nicht gleichartig verhalten, warum nicht bei einer Deformation die Verschiebung aller einzelnen Molekülschichten gegeneinander eintritt. Atomistisch kann man sich hiervon in folgender Weise Rechenschaft geben.

Wenn alle Moleküle jeder einzelnen Molekülschicht mit gleicher Amplitude und Phase schwingen würden, oder wenn bei ungleichen Schwingungszuständen der Moleküle einer Schicht die Amplituden

die halbe Differenz des Abstandes zweier Molekülschichten und des Moleküldurchmessers nicht übertreffen würden, so würden die Molekülschichten voneinander unabhängig sein, und dann wäre wahrscheinlich die Zahl der Gleitebenen gleich der Zahl der Molekülschichten. Nach der Kinetik können aber gleiche Amplituden aller Moleküle einer Schicht nur selten vorkommen, da die Moleküle nicht mit einer bestimmten mittleren Amplitude schwingen werden, sondern ihre Amplituden, nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetze verteilt, sehr verschiedene Werte haben werden. Die Zahl der Gleitebenen wird also gleich sein der Zahl der Grenzebenen zweier Molekülschichten, durch die während der Zeit der Beanspruchung nur eine gewisse kleine Anzahl von Molekülen hindurchtritt. Hieraus würde folgen, daß je kürzer die Zeit der Beanspruchung ist, um so kleiner die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer Gleitfläche wird, und daß diese Wahrscheinlichkeit mit wachsender Größe der Gleitfläche abnimmt.

Die Bildung von Gleitebenen schützt einen Kristall bei starken Deformationen vor einer Verwirrung seiner regelmäßigen Raumgitterstruktur. Auch beim Fließen von Kristallen und Kristallkonglomeraten wird durch Bildung von Gleitflächen das Raumgitter selbst intakt erhalten, weil das Fließen nur in den durch die Gleitflächensysteme vorgeschriebenen Richtungen vor sich gehen kann. Dadurch ist auch ein wesentlicher Unterschied im Fließen einer viskosen Flüssigkeit und eines Kristallkonglomerats bedingt. Während in einer Flüssigkeit die Bahn eines Teilchens eine stetig gekrümmte Raumkurve darstellt, wird in einem Kristallkonglomerat die Bahn eines Teilchens eine Zickzacklinie sein, die sich der Raumkurve um so mehr nähert, je größer die Zahl der Gleitebenen ist. Es unterscheiden sich somit anisotrope Stoffe von isotropen durch die Art und Weise ihres Fließens.

Sehr beachtenswert ist, daß bei der Bildung einer Zwillingslamelle, wenn bei der einfachen Schiebung die Lamelle (Fig. 25) umklappt, immer genau derselbe Drehungswinkel eingehalten wird. Wer diese Beobachtungen gemacht hat, wird dem Gedanken, daß bei weitgehenden und komplizierten Deformationen die innere Struktur eines Kristalles sich der des amorphen Zustandes nähern könnte, nicht zustimmen können.

Die Fähigkeit der Gleitebenenbildung, n, die Zahl der bei einer bestimmten Beanspruchung sich bildenden Gleitebenen, ist eine Funktion der Temperatur, des hydrostatischen Druckes und der im Kristall vorhandenen Beimengungen.

Die Geschwindigkeit des Ausfließens von Metallkonglomeraten aus engen Öffnungen hängt von der Reibung auf den Gleitflächen und von der Größe von n ab. Würde man die Abhängigkeit der Reibungen von der Temperatur auf Grund besonderer Versuche kennen, so könnte man sich durch den Vergleich der Änderungen der Ausflußgeschwindigkeiten und der Reibungen bei Änderung der Temperatur und des Druckes ein Bild von der Temperatur- und Druckabhängigkeit von n machen.

Bei den Metallen verdoppelt sich die Ausflußgeschwindigkeit bei einem Temperaturzuwachs von 10°. Bei anderen Stoffen, Eis, Phosphor usw., wächst die Ausflußgeschwindigkeit mit der Temperatur viel schneller an. Nimmt man an, daß das Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der Ausflußgeschwindigkeit bei den Metallen die Abhängigkeit der Reibung auf den Gleitebenen von der Temperatur wiedergibt, so wäre die Zahl n bei den Metallen in weiten Temperaturgrenzen unabhängig von der Temperatur; bei den nichtmetallischen Stoffen aber würde dann bei Voraussetzung derselben Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur n mit steigender Temperatur stark zunehmen.

Mit wachsendem Druck wächst die Ausflußgeschwindigkeit sowohl bei Metallen als bei Nichtmetallen viel schneller als proportional dem Druck an. Diese Erfahrung könnte dahin gedeutet werden, daß n, die Zahl der Gleitebenen pro Längeneinheit, mit steigendem Druck stark anwächst, oder daß die Reibung auf den Gleitebenen mit steigendem Druck abnimmt.

Die Fähigkeit, Gleitebenen zu bilden, entscheidet darüber, ob ein kristallinisches Konglomerat Plastizität besitzt oder nicht. Fehlt die Fähigkeit, Gleitebenen zu bilden, so ist das Material spröde, zur Bearbeitung nicht geeignet. Aber geringe Beimengungen und die Temperatur haben einen Einfluß auf die Fähigkeit der Gleitebenenbildung. Deshalb ist über die Bearbeitungsfähigkeit eines Materials, welches, in gewisser Weise hergestellt, bei gewöhnlicher Temperatur sich für die Bearbeitung ungeeignet erweist, noch nicht das letzte Wort gesprochen. Auch aus Marmor hat Kick[1] Münzen prägen können, weil dem Kalkspat Gleitebenen nicht fehlen, und das Auseinanderfallen des Konglomerates bei der Deformierung in geschickter Weise verhindert wurde. Je größer die Fähigkeit

[1] *Sitzungsber. des Vereins zur Förderung des Gewerbefleißes* 1890, S. 11.

eines Materials zur Gleitebenenbildung ist, um so größer ist seine Deformationsfähigkeit. Diese Fähigkeit entscheidet in vielen Fällen über seine Anwendbarkeit.

3. Die untere und obere Elastizitätsgrenze.

Für einen Kristall ist seine Elastizitätsgrenze durch die Richtung der wirkenden Kraft zur Gleitrichtung, also durch drei Winkel, und die Größe der Kraft bestimmt. Die Elastizitätsgrenze eines Kristalles, die Kraft, bei der eine Gleitung im Kristall stattfindet, hängt also in hohem Maße von der Orientierung der Kraft zum Kristall ab.

Wenn in einem Konglomerat die Kristallite regellos orientiert sind, so müssen bei einer bestimmten Richtung der deformierenden Kraft in den günstig gerichteten Kristalliten dauernde Verschiebungen eintreten, während dieselben bei ungünstig gerichteten Kristalliten erst nach erheblichem Anwachsen der Kräfte vor sich gehen können. Wenn schließlich das Konglomerat eine gewisse Beweglichkeit dadurch erhält, daß in ihm eine genügende Zahl von Verschiebungen stattfindet, so tritt das Fließen ein, die obere Elastizitätsgrenze ist erreicht. Wir werden also bei einem plastischen kristallinischen Konglomerat einen großen Unterschied zwischen der Kraft, bei der sich die ersten dauernden Deformationen zeigen, und der Kraft, bei der das Fließen eintritt, zwischen der unteren und oberen Elastizitätsgrenze, zu erwarten haben.

Bei nicht plastischen kristallinen Konglomeraten und spröden amorphen Stoffen tritt schon beim Überschreiten der unteren Elastizitätsgrenze eine weitgehende Lockerung des Zusammenhanges ein. Gerade der Umstand, daß bei amorphen Stoffen, spröden oder plastischen, wie Glas, Ebonit, Celluloid usw., die oberen und unteren Elastizitätsgrenzen zusammenfallen, weist darauf hin, daß der Unterschied beider Elastizitätsgrenzen bei den plastischen Kristallitenkonglomeraten (Metallstücken) durch ihre Struktur bedingt wird.

Steigert man vorsichtig den Druck auf einem Metallwürfel, dessen eine der Druckrichtung parallele Seite sorgfältig angeschliffen und poliert ist, so sieht man im mittleren Teile der Fläche, in dem das Druckfeld am homogensten ist, in einem Kristalliten die ersten Gleitlinien auftreten, die fast senkrecht zur Druckrichtung verlaufen. Bei weiterer Drucksteigerung werden dann in anderen Kristalliten neue Gleitlinien sichtbar, deren Winkel mit der Druck-

richtung immer mehr abnimmt, je mehr der Druck gesteigert wird. Dann treten zu den in einem Kristalliten schon vorhandenen Gleitlinien noch anders orientierte hinzu. Entsprechend der verschiedenen Orientierung zur Druckrichtung treten also in den Kristalliten nach und nach Verschiebungen ein, und zwar zuerst in dem Kristalliten, dessen Orientierung hierfür am günstigsten ist. Obwohl dieser Kristallit durch die Verschiebung entlastet wird, also nunmehr weniger Kristallite die Last zu tragen haben, so wird man doch den Druck steigern müssen, bis in einem zweiten Kristalliten eine Verschiebung eintritt. In dieser Weise wächst die Elastizitätsgrenze, indem die Kristallite, in denen keine Gleitung eingetreten ist, die Last hauptsächlich tragen, weil ihre Orientierung sie dazu befähigt. Nach Entlastung des Konglomerates wird eine neue Verschiebung erst nach der Überschreitung des höchsten Druckwertes, dem das Konglomerat ausgesetzt war, eintreten können.

Je größer die Zahl der Gleitebenen in der Volumeneinheit ist, auf denen eine Verschiebung stattgefunden hat, um so höher liegt auch die Elastizitätsgrenze des bearbeiteten Metallstückes, um so höher ist der Bearbeitungsgrad.

Außerdem ist auf die untere Elastizitätsgrenze die Größe des Kornes im Konglomerat von Einfluß. Vergleicht man zwei Konglomerate desselben Metalles mit verschiedener Korngröße, die durch schnelle Abkühlung bei der Kristallisation leicht zu verkleinern ist, so hat das Konglomerat mit kleinem Korn die höhere untere Elastizitätsgrenze als das mit größerem Korn. Auch das feinkörnige Eutektikum hat eine höhere untere Elastizitätsgrenze als die grobkörnigen Kristallitenkonglomerate seiner Komponenten, wenn deren untere Elastizitätsgrenzen nicht sehr verschiedene sind.

Diese Tatsachen kann man dahin deuten, daß bei gleicher Belastung das Kraftfeld im Kristallitenkonglomerat mit abnehmender Korngröße homogener wird. Dadurch, daß bei gleicher Belastung im Konglomerat mit kleinerem Korne die größten Kraftkomponenten fehlen, die im Konglomerat mit größerem Korn vorhanden sind, kann das Konglomerat mit kleinerem Korn eine größere Belastung ohne Verschiebung seiner Kristallite vertragen als das Konglomerat mit größerem Korn.

Auch die Steigerung der unteren Elastizitätsgrenze nach vorhergehender Überschreitung derselben ist eine Folge der Verkleinerung des Korns infolge von Gleitflächenbildung und der hiermit zusammenhängenden Homogenisierung des inneren Kraftfeldes. Bei Wirkung

eines äußeren homogenen Kraftfeldes lehrt die mikroskopische Untersuchung der im Innern des Kristallitenkonglomerates eintretenden Verschiebungen uns das innere Kraftfeld kennen. Durch die Kristallite, in denen zuerst Verschiebungen eintreten, geht anfangs die maximale Zahl der Kraftlinien, die sich infolge der Verschiebung auf benachbarte Kristallite verteilen. Wenn schließlich die obere Elastizitätsgrenze, der Fließdruck, erreicht wird, so hat sich im Inneren des Konglomerates das Kraftfeld maximaler Gleichförmigkeit hergestellt, und das Konglomerat erscheint wesentlich verfestigt.

4. Die mikroskopische Methode zur Bestimmung der unteren und oberen Elastizitätsgrenze.[1]

Das Auftreten von Gleitflächen oder Verschiebungen der Kristallite bei der Beanspruchung ihrer Konglomerate kann sowohl als Kennzeichen für das Eintreten einer dauernden Deformation, also auch als Kennzeichen für die Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze betrachtet werden.

Die Methode der Bestimmung der unteren Elastizitätsgrenze, die sich auf die mikroskopische Beobachtung einer polierten Fläche des durch Druck oder Zug beanspruchten Metallstückes bei langsam wachsender Beanspruchung desselben gründet, läßt erkennen, um welchen Vorgang es sich bei der Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze handelt, ob nämlich zuerst Gleitflächenbildung oder Kristallitenverschiebung eintritt, ob also die Festigkeit der Kristallite größer ist als die ihrer Zusammenhänge untereinander, oder ob das Gegenteil zutrifft.

Im folgenden sind die Beobachtungen über die Art und Weise, in der dauernde Deformationen an Metallwürfeln bei Beanspruchung durch Druck oder Zug parallel der einen polierten Würfelebene auftreten, für einige Metalle zusammengestellt.[2] Um die Metalle in ihren natürlichen Zustand mit möglichst kleiner unterer Elastizitätsgrenze zu bringen, wurden die schwerer schmelzbaren Metalle eine halbe Stunde auf Temperaturen von 100—200° unterhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt, die leichter schmelzbaren in Sandformen gegossen.

---

[1] O. Faust u. G. Tammann, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 75, 108 (1910).
[2] O. Faust u. G. Tammann, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 75, 111 (1910) und G. Tammann, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 80, 687 (1911).

Beim Au und Cu traten zuerst Gleitlinien auf, beim Ag folgte dem Auftreten der Gleitlinien fast unmittelbar die Verschiebung der Kristallite. Die Konglomeratfestigkeit ist also bei den drei duktilsten Metallen größer als die Festigkeit der Kristallite; besonders gilt das für Au und dann für Cu; beim Ag sind die beiden Festigkeiten einander gleich.

Bei den anderen Metallen bleibt die Festigkeit des Konglomerates nicht unerheblich hinter der der Kristallite zurück. Beim Fe, Ni, Zn und Mg treten zuerst die Verschiebungen einzelner Kristallite auf, und erst bei erheblich höheren Beanspruchungen bilden sich Gleitlinien. Beim Al, Sn und Cd treten Konglomerate von Kristalliten aus der polierten Oberfläche hervor.

Die Kristallisation der Metalle vollzieht sich unter Volumenkontraktion (ausgenommen sind Bi und Si). Infolgedessen werden sich zwischen den Kristalliten und ganzen Konglomeraten von Kristalliten Lücken bilden, wodurch die Festigkeit des Konglomerates erheblich verkleinert wird. Durch Schmieden und Walzen könnten diese Lücken geschlossen werden, und wenn der natürliche Zustand des Metalles durch Erhitzen auf Temperaturen bis zu seinem Schmelzpunkt sich wieder herstellen ließe, so würde man die untere Elastizitätsgrenze desselben durch diese Lückenschließung erhöht finden. Die Zahlen in der Tabelle 7 für die untere Elastizitätsgrenze der Metalle, bei denen die Festigkeit des Konglomerates kleiner ist als die der Kristallite, könnten also durch Fortschaffung der Lücken durch geeignete Behandlung sicher nicht unerheblich erhöht werden. Nun bildet sich bei starker Bearbeitung der Metalle, wie wir sehen werden, in den Kristalliten selbst eine besondere Art von Lücken, die beim Erhitzen nicht vollständig zu verschwinden brauchen. Man würde also durch Kaltbearbeitung einen Teil der Lücken schließen, andere aber erzeugen. Daher scheint sich zum Schließen der bei der Kristallisation entstandenen Lücken am meisten ein ziemlich vorsichtiges Pressen des Arbeitsstückes nach verschiedenen Richtungen hin zu empfehlen, wobei zu große Deformationen zu vermeiden sind.

Beansprucht man ein Metall über seine untere Elastizitätsgrenze durch langsame Steigerung des Druckes oder Zuges und poliert dann die Beobachtungsebene von neuem, so sieht man bei erneuter Beanspruchung die Zeichen der dauernden Deformation, Kristallitenverschiebung oder Gleitlinien, wieder auftreten bei dem höchsten Druck des ersten Versuches. In dieser Weise kann man den Druck

der dauernden Deformation bis zu einem Grenzdruck, der oberen Elastizitätsgrenze, erhöhen, dem Druck, bei dem der Würfel zu fließen beginnt. Dieses Verfahren ist natürlich ziemlich zeitraubend, gestattet aber, den Fließdruck, die obere Elastizitätsgrenze, in recht enge Grenzen einzuschließen. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man den Druck auf dem Würfel sofort über den Fließdruck erhöht und den Druck beobachtet, der sich unter beständigem Sinken desselben von selbst als Grenze des Fließdruckes einstellt. Hat man diesen Druck ermittelt, so kann durch mikroskopische Beobachtung festgestellt werden, daß bei geringen Überschreitungen dieses Druckes auf der frisch polierten Beobachtungsfläche die Kennzeichen dauernder Deformation auftreten. Zur Reduktion der beobachteten Drucke auf die Flächeneinheit muß natürlich der Querschnitt des Würfels zum Schluß gemessen werden.

Bei der Beanspruchung durch Zug findet man dieselben Werte der unteren Elastizitätsgrenze wie bei der Beanspruchung durch Druck:

Tabelle 6.

	Untere Elastizitätsgrenze	
	Wirkung des Zuges	Wirkung des Druckes
Nickel	791.9 kg/qcm	788 kg/qcm
Kupfer	203.8 „	203 „
Zink	122.75 „	124.5 „
Cadmium	27.3 „	27.7 „

Auch die mikroskopischen Erscheinungen bei der Wirkung eines Zuges sind denen bei der Wirkung eines Druckes sehr ähnlich. Die Resultate der Bestimmungen beider Elastizitätsgrenzen bei Beanspruchung durch Druck sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Vergleicht man die nach der mikroskopischen Methode bestimmten unteren und oberen Elastizitätsgrenzen mit den von Wertheim[1] durch Messung bleibender Verlängerungen an durch Zug beanspruchten Drähten oder dünnen Zylindern gefundenen Werten, so sieht man, daß für die untere Elastizitätsgrenze die Unterschiede nicht sehr groß sind. Beim Zink, Kupfer und Eisen hat Wertheim zu große Zugkräfte angegeben, weil er zu kurze Zeit belastete, und weil sein Indikator für den Eintritt einer dauernden Deformation unempfindlicher war. Wertheim selbst bemerkt schon, „daß die Elastizitätsgrenzen in dem Maße kleiner werden

[1] *Pogg. Ann.*, 2. Ergänzungsband, 1—72 (1848).

Tabelle 7.

Metall	Vorbehandlung	U = untere Elastizitätsgrenze	Bemerkungen	O = obere Elastizitätsgrenze	Bemerkungen	$\frac{O}{U}$
Gold	auf 1000° erhitzt	46 kg pro qcm	½ % Fehler 4 Versuche	—	—	—
Silber	gegossen, auf 800° erhitzt	86 „ „ „	4 % Fehler 2 Versuche	—	—	—
Kupfer	geschmolzen, langsam abgekühlt	203 „ „ „	1 % Fehler 16 Versuche	2780 „ „ „	6 % Fehler 4 Versuche	13.7
„	geschmolzen, schnell abgekühlt	350 „ „ „	—	—	—	—
Aluminium	im H-Strom geschmolzen, langsam abgekühlt	283 „ „ „	5 % Fehler 11 Versuche	600 kg pro qcm	6 % Fehler 6 Versuche	2.33
Blei	geschmolzen, langsam abgekühlt	25 „ „ „	8 % Fehler 4 Versuche	102 „ „ „	8 % Fehler 4 Versuche	4.08
Eisen	stark geglüht	2370 „ „ „	1 % Fehler 6 Versuche	5840—6000 kg „	4 Versuche	2.46
Cadmium	geschmolzen, langsam abgekühlt	27.7 „ „ „	½ % Fehler 4 Versuche	109 kg pro qcm	8 % Fehler 4 Versuche	3.61
Magnesium	im H-Strom auf 600° 1 Stunde erhitzt	118 „ „ „	10 % Fehler 6 Versuche	580 „ „ „	8 % Fehler 4 Versuche	4.92
Nickel	1 Stunde auf 1350° erhitzt	788 „ „ „	6 % Fehler 4 Versuche	5570 „ „ „	10 % Fehler 4 Versuche	7.78
Zinn	geschmolzen, langsam abgekühlt	34 „ „ „	1 % Fehler 4 Versuche	54.8 „ „ „	3 % Fehler 3 Versuche	1.64
Zink	geschmolzen, langsam abgekühlt	124.5 „ „ „	½ % Fehler 4 Versuche	770 „ „ „	5 % Fehler 4 Versuche	6.85
„	geschmolzen, schnell abgekühlt	220 „ „ „	—	—	—	—

müssen, als die Meßwerkzeuge sich vervollkommnen, und als man die Gewichte längere Zeit wirken läßt".

Für die Reißgrenze bei Wirkung eines Zuges und den Fließdruck (obere Elastizitätsgrenze) bei Beanspruchung durch Druck ist die Gleichheit der entgegengesetzt wirkenden Kräfte nicht zu erwarten. Wie wir später genauer kennen lernen werden, ist zu erwarten, daß die Reißgrenze höher liegen wird als der Fließdruck, weil durch die stärkere Deformation des Materials an der Einschnürung bei der Reißgrenze das Material stärker verfestigt worden ist als durch die Deformation, die es zu Beginn des Fließens erlitten hat.

Tabelle 8.

Metall	untere Elastizitätsgrenze		Zerreißgrenze nach Wertheim		Nach der mikroskop. Methode bestimmte obere Elastizitätsgrenze
	nach Wertheim	nach der mikroskop. Methode	schnelle Belastung	langsame Belastung	
	kg/qcm	kg/qcm	kg/qcm	kg/qcm	kg/qcm
Blei gezogen	25	—	—	—	—
„ angelassen	20	25	207	236	102
Zinn gezogen	40—50	—	294; 300	245	54.8
„ angelassen	20	34	357; 362	170	—
„ gegossen	—	—	416	340	—
Cadmium gezogen	12	—	—	224	109
„ angelassen	20	27.7	481	—	—
Zink gezogen	75	—	1577	1280	770
„ angelassen	100	—	2720	—	—
„ gegossen	300; 350	124.5	—	—	—
Kupfer gezogen	1200	—	4100	4030	2780
„ angelassen	< 300	203	3160	3054	—
Eisen gezogen	3250	—	6250; 6510	6110	5840—6000
„ angelassen	—	2370			

5. Die Abhängigkeit der Deformation von der wirkenden Kraft.

Zum Studium dieser Abhängigkeit sind verschiedene Apparate konstruiert worden, welche automatisch die Deformation des Probestückes in einer bestimmten Richtung in Abhängigkeit von der wachsenden Kraft aufzeichnen.[1] Uns interessiert hier hauptsächlich

[1] A. Martens, *Materialienkunde* I. Springer 1898.

die Frage, in welcher Weise sich die Änderungen der inneren Struktur der Probestücke auf den Schaulinien, welche die Abhängigkeit der Deformation von der Kraft darstellen, geltend machen.

Die Figg. 30, 31, 32 u. 33 geben die Abhängigkeit der Verlängerungen von der Belastung für die Einheit des ursprünglichen

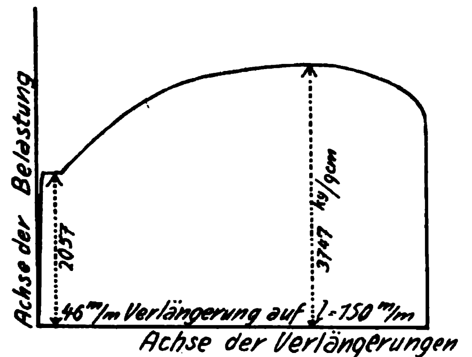
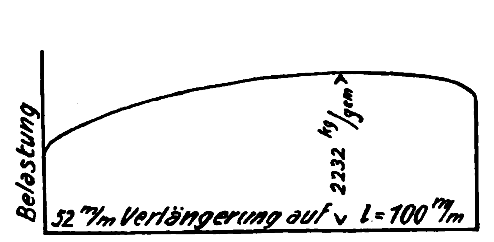


Fig. 30.
Rundstab aus Flußeisen, nach einmaliger Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze untersucht.

Fig. 31.
Rundstab aus Flußeisen, nach einmaliger Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze untersucht.



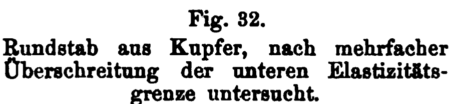


Fig. 32.
Rundstab aus Kupfer, nach mehrfacher Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze untersucht.

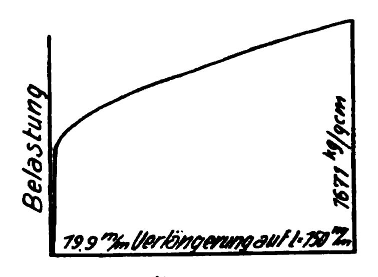


Fig. 33.
Rundstab aus Messing, nach einmaliger Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze untersucht.

Querschnittes, in kg pro 1 qcm, von Stäben aus Flußeisen, Kupfer und Messing nach C. Bach.[1] Die Verlängerung ist bei steigender Belastung zuerst sehr gering und wächst proportional der Belastung. In diesem Gebiet ist die Deformation reversibel. Dann folgt das Gebiet kleiner dauernder Verlängerungen, in dem die Verlängerung etwas schneller anwächst. Auf dieses folgt dann beim Flußeisen ein Gebiet unregel-

[1] C. Bach, *Elastizität und Festigkeit.* Springer 1898.

mäßiger Verlängerungen, welches beim Kupfer, Messing und bei der Bronze fehlt. Würde man, was jedenfalls rationeller wäre, den konstanten wirkenden Zug auf den momentanen Querschnitt an der sich am stärksten verengenden Stelle des Probestabes reduzieren, so würden die Zugdehnungskurven für Flußeisen, Kupfer und Messing einander in der Beziehung ähnlicher werden, daß dieselben alle bis zu hohen Dehnungen stark steigen würden. Die fast horizontalen Stücke der Schaulinien würden sich in Stücke verwandeln, auf denen mit wachsender Dehnung der Zug pro Einheit des Querschnittes stark ansteigt. Im Proportionalitätsgebiete sind Änderungen der inneren Struktur nicht zu beobachten, weder Verschiebungen der Kristallite gegeneinander, noch die Bildung von Gleitebenen in den Kristalliten. Die ersten bleibenden Verlängerungen werden beim Kupfer und seinen Legierungen durch Verschiebungen in den Kristalliten nach Gleitebenen bedingt, während beim Flußeisen die merkwürdigen Unregelmäßigkeiten der Verlängerungen, welche gleich nach Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze auftreten, offenbar durch Verschiebungen der Kristallite gegeneinander verursacht werden. Diese Verschiebungen sind, da es sich bei ihnen um die Verschiebung größerer Gebilde als bei den Verschiebungen auf Gleitflächen handelt, viel unregelmäßiger als die Verschiebungen auf Gleitflächen. Die Verlängerung ändert sich also beim Überschreiten der unteren Elastizitätsgrenze bei Materialien, in denen die Verschiebung zuerst in den Kristalliten selbst nach Gleitebenen eintritt, viel regelmäßiger als bei den Materialien, bei denen zuerst die Kristallite sich gegeneinander verschieben, und dann erst Gleitflächenbildung eintritt.

Nach Überschreiten der unteren Elastizitätsgrenze wächst mit wachsender Belastung die Verlängerung beschleunigt an. Schließlich beginnt der Fließzug zu sinken, weil die stark eingeschnürte Stelle des Probestabes durch Spalten zerklüftet wird.

Die Schaulinien der Figg. 30, 31, 32 und 33 beziehen sich, wie betont, nicht auf einen Zug, der auf die Einheit des Querschnittes an der am stärksten verengten Stelle des Probestabes wirkt, sondern auf konstanten Zug bei variablem Querschnitt. Nur wenn dieser Querschnitt während der Dehnung sich nicht ändert, indem während derselben immer neue Teile des Stabes der stärkeren Dehnung unterworfen werden, darf man sagen, daß der Stab bei konstanter Kraft fließt.

Durch die Deformation werden die Probestäbe in den Teilen, welche die Deformation hauptsächlich erlitten haben, stark ver-

festigt. Würde man aus einem solchen durch Recken stark verfestigten Material einen Probestab herstellen, so würde die untere Elastizitätsgrenze desselben fast auf den Fließzug des ersten Stabes hinaufgerückt sein.

Bei Beanspruchung durch Druck könnte die Verkürzung Δ eines Würfels in Abhängigkeit vom Druck durch das Diagramm Fig. 34 dargestellt werden, wobei der Druck immer auf die Einheit des Querschnitts bezogen ist. Wird das Probestück, frisch gegossen oder ausgeglüht, gepreßt, indem der Druck auf 2 parallele Ebenen des Probestückes wirkt, so stellt die Kurve abc die Abhängigkeit der Verkürzungen Δ vom Druck p dar. Das Stück ab entspricht elastischen, reversiblen Deformationen, bei b ist die Elastizitätsgrenze erreicht, und es beginnt im Material die Ausbildung von Gleitflächen, die von einer Verfestigung desselben begleitet wird. In c ist der Fließdruck, p_c, und damit das Maximum der Verfestigung erreicht. Steigert man den Druck nur bis zum Punkt 1 und läßt dann den Druck sinken, so nehmen die Verkürzungen auf der Kurve die vom Punkte 1 aus geradlinig, fast parallel zu ab verläuft, ab. Bei der nun folgenden Drucksteigerung gelangt man wieder in den Punkt 1 der Kurve abc. Der Quotient $\frac{\Delta}{p}$ wird sich von dem bei der ersten Belastung nicht zu unterscheiden brauchen; das verfestigte Material hat aber, wie man sieht, eine viel höhere Elastizitätsgrenze. Die beim ursprünglichen Material beim Druck p_b liegende untere Elastizitätsgrenze kann also sehr erheblich und zwar bis zum Fließdruck p_c erhöht werden. Bei der Bearbeitung der Metalle durch Schmieden, Walzen, Ziehen usw. wird der Fließdruck immer überschritten, wodurch das Metall von seiner unteren Elastizitätsgrenze bis auf die obere, den Fließdruck, gebracht wird. Das Verhältnis der Drucke $\frac{p_c}{p_b}$ ist für jedes Metall charakteristisch, für das Kupfer, bei dem der Verfestigungseffekt groß ist, beträgt es $\frac{2780 \text{ kg/qcm}}{203 \text{ kg/qcm}}$. p_b und p_c sind

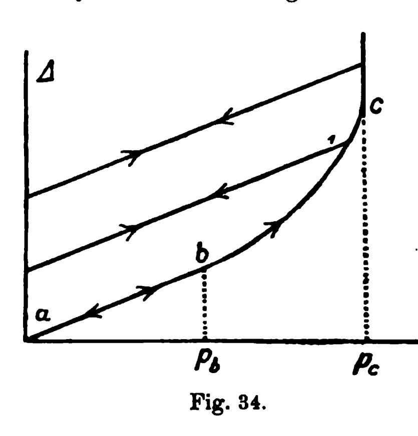


Fig. 34.

zwei voneinander unabhängige Funktionen der Temperatur und zwar muß p_c mit wachsender Temperatur sehr viel schneller abnehmen als p_b, und für langsame Drucksteigerung muß bei höheren Temperaturen $p_c = p_b$ werden, der Verfestigungseffekt der Deformation also verschwinden, weil durch die Rekristallisation, wie wir sehen werden, mindestens ein Teil der Ursachen der erhöhten Festigkeit beseitigt wird.

6. Der Fließdruck und die Verfestigung der Metalle.

Bei der Beanspruchung durch Zug tritt nach Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze, nachdem sich der Stab oder ein Teil desselben bis zu einem gewissen Grade verfestigt hat, eine starke Verlängerung bei fast konstantem Zuge ein; der Stab fließt, bis er schließlich reißt. Bei der Beanspruchung des Materials durch Druck scheint das erste Fließen bei Drucken einzusetzen, die dem Beginne des Fließens bei Beanspruchung durch Zug entsprechen. Dann aber wächst der Fließdruck weit über den Wert des Zuges, bei dem die starke Verlängerung bei konstantem Zuge vor sich geht. Es folgt das besonders aus Versuchen von Bridgman. Bridgman[1] kittete in die zentrale Bohrung eines Zylinders aus Flußeisen eine Glasröhre, füllte die Bohrung mit Quecksilber und beanspruchte den Zylinder von außen durch hydrostatischen Druck. In Fig. 35 sind die prozentischen Verkleinerungen des Volumens der Bohrung in Abhängigkeit vom wirkenden hydrostatischen Druck dargestellt. Die Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze ist deutlich zu erkennen. Dann nimmt die Verkleinerung des Volumens der Bohrung und damit auch die Deformation des Zylinders proportional der Drucksteigerung bis 7000 kg,

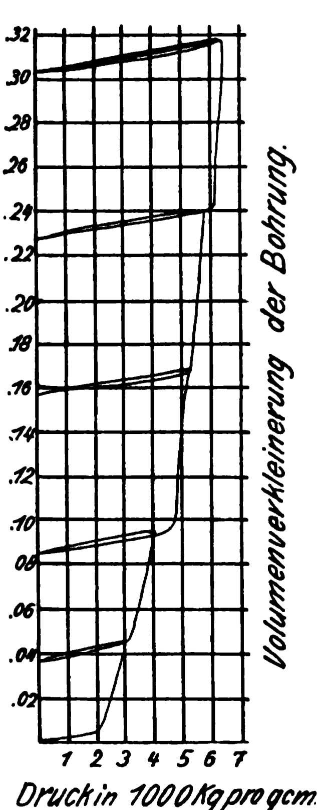


Fig. 35.

[1] *Physical Riview* **34**, 1 (1912).

also weit über den Betrag des Fließzuges von 3000 bis 4000 kg zu. Nach jeder Entspannung des Zylinders ist, wie aus der Fig. 35 ersichtlich, eine Verfestigung entsprechend dem letzten wirkenden Druck eingetreten. Ein konstanter Druck, bei dem die Deformation des Zylinders zu Ende verläuft, der also dem konstanten Fließzuge entsprechen würde, ist bei 7000 kg noch nicht erreicht.

Der Grund für dieses scheinbar widersprechende Verhalten des Flußeisens beim Zug- und Druckversuch ist darin zu sehen, daß beim Zugversuch, wenn das Fließen bei konstantem Zuge eintritt, immer neue Teile des Stabes ins Fließen geraten, und durch die Dehnung der Zusammenhang der Teilchen untereinander stark gelockert wird, so daß der volle Verfestigungseffekt nie zur Beobachtung gelangt. Hierfür liegen die Verhältnisse sehr viel günstiger beim Druckversuch, die Kristallite werden dauernd zusammengehalten, und in ihnen entstehen immer mehr Gleitflächen, wodurch das Korn beständig abnimmt und damit das innere Kraftfeld immer homogener wird (S. 64).

Durch kalte Druckbeanspruchung kann also ein Material außerordentlich verfestigt werden. Dabei findet aber eine starke Zerteilung des Materials durch innere Verschiebungen statt, wodurch das Material spröder wird. Es ist also zu erwarten, daß Schlag-, Kerb- und Biegeproben an verfestigtem Material ungünstigere Resultate ergeben werden, als an nicht verfestigtem. Die Materialien, welche eine maximale Verfestigung bei möglichst geringer Steigerung ihrer Sprödigkeit ergeben, sind wohl noch zu finden; man darf wohl hoffen, auf diesem Wege zu einem Material zu gelangen, welches Drucke bis 40000 kg auszuhalten vermag.

Die Technik selbst scheint die Verfestigung der Metalle durch Druckwirkung bei tieferen Temperaturen relativ wenig auszunützen. Kanonenrohre aus Uchatiusbronze wurden früher von innen aus zu ihrer Verfestigung geweitet.

7. Die Rekristallisation kalt bearbeiteter Metalle und ihre Ursachen.

Beim Erhitzen eines Metallkonglomerates, in dem durch Deformation, z. B. durch Drahtziehen, eine Fluidalstruktur erzeugt worden ist, das also aus Paketen von in der Zugrichtung ineinander verschobenen Metalllamellen besteht, bemerkt man als Folge einer hinreichenden Temperatursteigerung die Bildung von großen einzelnen Kristalliten aus den Lamellenpaketen. Es kann gezeigt werden, daß diese Re-

kristallisation auf die Wirkung der Oberflächenspannung zurückgeführt werden kann.

Erwärmt man Metalllamellen verschiedener Dicke, z. B. Blattgold, so sieht man, daß jede Lamelle bei einer bestimmten Temperatur zu schrumpfen beginnt. Mit der Dicke der Lamelle wächst die Temperatur des Beginns der Schrumpfung. Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man beim Erhitzen von Lamellen und Fäden amorpher Stoffe, verschiedener Silikate und organischer Stoffe.

Um zu einer Bestimmung der Oberflächenspannung α in einem isotropen, festen Stoff zu gelangen, gehen wir von einer Lamelle, z. B. einer Glaslamelle aus. Die absolute Festigkeit der Lamelle von der Dicke d pro 1 cm Breite sei f in Gramm. Diese Festigkeit wird der Dicke der Lamelle proportional sein. Erwärmt man die Lamelle, so wird eine Kontraktion derselben infolge der Oberflächenspannung, eintreten und zwar bei der Temperatur, bei der $f = 2\alpha$ wird.

Man kann nun zeigen, daß, gleichgültig ob f mit der Temperatur zu- oder abnimmt, die Temperatur der Kontraktion mit wachsender Lamellendicke zunehmen wird.

In Fig. 36 und 37 stellen die beiden einander parallel verlaufenden Linien f_1 und f_2 die Abhängigkeit der absoluten La-

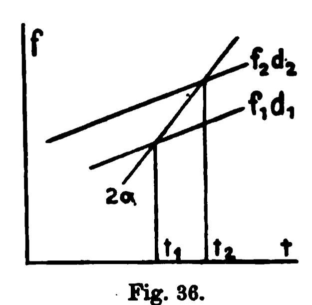


Fig. 36.

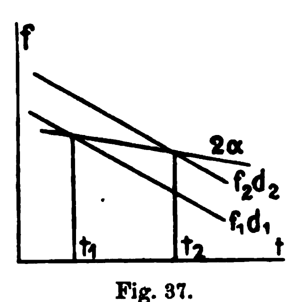


Fig. 37.

mellenfestigkeit von der Temperatur dar, und zwar wächst mit wachsendem Index die Lamellendicke d. Wenn f mit der Temperatur wächst, Fig. 36, so muß 2α schneller als f wachsen, denn sonst würde 2α bei tieferen Temperaturen größer als f und bei höheren kleiner als f sein. Die Lamelle würde also bei tiefen Temperaturen beweglich und bei höheren starr sein. Da 2α mit der Temperatur schneller als f wächst, so muß für die dickere Lamelle die Gleichung $f = 2\alpha$ bei höherer Temperatur befriedigt sein als für die dünnere Lamelle.

Wenn aber f mit steigender Temperatur abnimmt, Fig. 37, so kann $2a$ mit steigender Temperatur wachsen oder abnehmen, darf aber nicht schneller als f abnehmen; denn würde $2a$ schneller als f mit wachsender Temperatur abnehmen, so würde die Lamelle wieder bei höheren Temperaturen starr sein müssen. In den beiden möglichen Fällen der Temperaturänderung von $2a$ bei negativem Temperaturkoeffizienten von f muß aber wiederum der Schnittpunkt der $2a$-Linie mit der f_2-Linie der dickeren Lamelle bei höherer Temperatur als der Schnittpunkt der $2a$-Linie mit der f_1-Linie der dünneren Lamelle liegen.

Bestimmt man für Lamellen aus amorphen Stoffen die Temperaturen ihrer Schrumpfung und die Temperaturabhängigkeit ihrer Elastizitätsgrenze, so kann man für Lamellen verschiedener Dicke die Kurven f_1, f_2 usw. zeichnen und in den Temperaturpunkten des Beginns ihrer Schrumpfung Senkrechte errichten; die Schnittpunkte dieser mit den zugehörigen f-Linien geben Punkte der $2a$-Linie an.

Man erfährt also in dieser Weise nicht nur einen Wert von a, sondern auch die Temperaturabhängigkeit von a.

Bei Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von anisotropen Lamellen hat man zu beachten, daß die Zahl der freien Oberflächen in anisotropen Lamellen nicht so sicher bestimmt ist wie in einer isotropen Lamelle. Zur Herstellung anisotroper Lamellen hat man zwei Wege. Man kann durch Spaltung, z. B. aus Glimmer, und dann aus duktilen Kristallen von Au, Ag und Cu oder ihren Konglomeraten durch Walzen und Hämmern Lamellen von sehr geringer Dicke herstellen. Der erste Weg der Darstellung einer Lamelle kann leicht zur Überanstrengung der darzustellenden Lamelle selbst und dadurch zur Bildung von Gleitflächen führen, welche die Lamelle in eine unbekannte Anzahl dünnerer Lamellen zerteilen. Der zweite Weg führt über die Verteilung des Konglomerates durch Bildung von Gleitflächen und Nebeneinanderordnung der entstandenen Lamellen zu einem dünnen Blatt, welches aus sich teilweise überdeckenden Lamellen besteht. Auch hier ist anzunehmen, daß die einzelnen neben- und teilweise übereinander liegenden Lamellen von einem Gleitflächensystem parallel der Blattfläche durchsetzt sind. Wenn auch die Oberflächenkräfte, welche in einer Gleitfläche wirken, wahrscheinlich nicht ganz den Betrag der in zwei freien Oberflächen wirkenden Kräfte erreichen

mögen, so ist doch die Existenz einer Gleitfläche in ihrer kontrahierenden Wirkung sicher nicht zu vernachlässigen, da auf der Gleitfläche bestimmt eine Lockerung des Molekularzusammenhanges im Raumgitter stattgefunden hat. Daß diese Lockerung bis zum Betrage der Lockerung an zwei freien Oberflächen vorgeschritten ist, mag in der Regel nicht ganz zutreffen. Man wird aber wohl einen geringeren Fehler machen, wenn man jede Gleitfläche in ihrer Wirkung als zwei freie Oberflächen zählt, als wenn man ihre Wirkung vernachlässigt.

Man ersieht nun, daß für eine anisotrope Lamelle in der Regel nicht die Gleichung: $\alpha = \frac{f_{T_s}}{2}$, wo f_{T_s} die absolute Festigkeit der Lamelle bei der Schrumpfungstemperatur T_s bedeutet, gelten wird, sondern die Gleichung:

$$2n\alpha_1 + 2\alpha = f_{T_s}.$$

Hier bedeutet n die Zahl der Gleitebenen in der Lamelle parallel zur Blattfläche und α_1 die Spannung in einer Gleitebene, die immer kleiner sein wird, als die Spannung α in der freien Oberfläche.

Die Ansicht, daß eine in der Lamelle vorhandene Gleitfläche in ihrer Wirkung sich der von zwei freien Oberflächen nähert, wurde dadurch begründet, daß auf einer Gleitfläche der Zusammenhang des Raumgitters stark gelockert ist, wenn auch vielleicht noch nicht so weit wie an zwei aufeinandergelegten freien Oberflächen. Aber auch die Beobachtung weist darauf hin, daß die Gleitflächen auf die Temperatur des Beginns der Schrumpfung von Lamellen in Konglomeraten einen ähnlichen Einfluß ausüben, wie er den freien Oberflächen zukommt. Man findet nämlich, daß die ersten Anzeichen der durch Schrumpfung bedingten Rekristallisation in einem metallischen Konglomerat bei um so tieferen Temperaturen eintreten, je größer die Zahl der Gleitflächen in der Volumeneinheit des Konglomerates ist; es scheint also eine Gleitfläche sehr ähnlich einer freien Oberfläche zu wirken.

H. Schottky[1] hat nach der oben begründeten Methode die Kräfte bestimmt, welche bei der Schrumpfung von Blattsilber wirken.

Für Blattsilber von 0.19 μ Dicke ergab sich die Kraft zu 10 g für 1 cm Streifenbreite, für solches von 0.7 μ Dicke ergab sich die Kraft zu 33 g für 1 cm Streifenbreite.

---

[1] *Nachrichten der K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen* **1912, 480.**

In der fast dreimal dickeren Silberlamelle wirkte bei der Schrumpfung bei 400° eine fast dreimal so große Kraft, wie bei der Schrumpfung der dünneren Lamelle bei 400°. Wären in den beiden Lamellen keine Gleitflächen vorhanden, so müßte die Kraft der Schrumpfung unabhängig von der Dicke der Lamellen sein; der Umstand, daß sie aber nahezu proportional der Lamellendicke zunimmt, lehrt, daß die Zahl der Gleitflächen in der Lamelle parallel der Blattfläche proportional der Dicke zunimmt, und daß eine Gleitfläche in ihrer Wirkung der von zwei freien Oberflächen recht nahe steht. Jedenfalls ist durch die Messungen Schottkys gezeigt, daß die bei der Schrumpfung von Metalllamellen wirkenden Kräfte außerordentlich groß sind und die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten weit übertreffen. Bei 18° beträgt die Oberflächenspannung des Quecksilbers 0.55 g, des Wassers nur 0.075 g pro qcm.

Man hat zwei verschiedene Vorgänge beim Erhitzen von stark deformierten Metallstücken zu unterscheiden. Der Vorgang des Zusammenklebens der Gleitflächen, der wahrscheinlich immer von einer Umorientierung, von einer Bildung sehr kleiner, nicht orientierter Kristallite begleitet wird, ist mikroskopisch schwer zu verfolgen; aber aus der Abnahme des galvanischen Widerstandes gezogener, harter Drähte bei Erwärmung ist zu schließen, daß dieser Vorgang schon bei relativ tiefen Temperaturen eintritt. Der andere Vorgang, die grobe Rekristallisation, setzt erst bei viel höheren Temperaturen deutlich ein und kann mikroskopisch leicht verfolgt werden. Beiden Vorgängen ist gemeinsam, daß bei ihnen innere Oberflächen verschwinden und die Größe des Kornes, der durch innere Oberflächen umgrenzten Gebilde, wächst. Beide Vorgänge sind irreversibel; bei Temperaturerniedrigung bleibt der der höchsten Temperatur eigentümliche Zustand erhalten.

Jeder Temperatur entspricht ein Endzustand, der durch das Gleichgewicht zwischen den Spannungen der inneren Oberflächen und der Festigkeit des Kornes bestimmt wird. Überwiegen die Spannungen, so vereinigen sie Körner, bis deren mit der Vergrößerung wachsende Festigkeit den Spannungen das Gleichgewicht hält. Die Korngröße für den Endzustand wird also eine bestimmte sein. Die Abhängigkeit dieser natürlichen Korngröße von der Temperatur stellt die Kurve *cb*, Fig. 38, dar. Die Verlängerung von *cb*, das Stück *ca*, würde ebenfalls die Abhängigkeit der natürlichen Korngröße von der Temperatur wiedergeben, wenn nicht die Festig-

keit des Kornes bei den entsprechenden Temperaturen so groß wäre, daß die Kräfte an den Oberflächen und den Gleitebenen die Festigkeit nicht überwinden können.

Wird der natürliche Zustand eines Konglomerates bei einer bestimmten Temperatur durch Deformation des Konglomerates gestört, so bildet sich in demselben eine gewisse Zahl innerer Oberflächen, die dem natürlichen Zustande nicht entspricht. Bei Temperaturen, bei denen die Festigkeit der in dieser Weise neu entstandenen Strukturelemente die Spannungen an ihren Oberflächen überwiegt, sind die durch die Deformation hervorgerufenen Zwangszustände dauernde. Dasselbe gilt für die Verfestigung des Materials und die Änderungen seiner übrigen Eigenschaften. Man kann also durch wachsende Deformationen bei diesen Temperaturen eine Reihe verschiedener Zustände des Materials mit abnehmender Korngröße darstellen, und zwar sind alle Zustände mit Korngrößen, die in das Stück *ace* der Ebene fallen, sowie die, welche oberhalb *acb* liegen, dauernde, obwohl sie zum Teil dem natürlichen Zustande nicht entsprechen. Dagegen werden die Zustände, welche unter die Kurve *ecb* fallen, sich nicht dauernd erhalten, sondern der Kurve *ecb* zustreben.

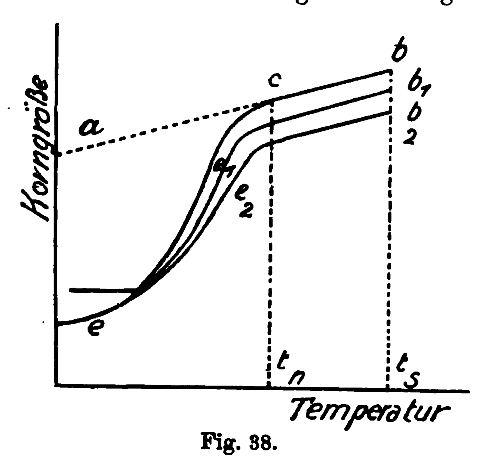


Fig. 38.

Steigert man nämlich die Temperatur eines Konglomerates mit künstlich verkleinertem Korn, so wird sich nach Erreichen der Kurve *ec* bei hinreichend langsamer Temperatursteigerung die Korngröße auf der Kurve *ec* bewegen und die des natürlichen Zustandes bei der Temperatur t_n erreichen. Für die Temperatur t_n wird die Spannung der inneren Oberflächen der Festigkeit des mittleren Kornes für den natürlichen Zustand gleich sein.

Die Kurven $e_1 b_1$ und $e_2 b_2$ entsprechen den Änderungen der Korngröße mit steigender Temperatur für Temperatursteigerungen mit zunehmender Geschwindigkeit, vom gleichen Anfangszustand ausgehend.

Wenn die Geschwindigkeit der Herstellung der Korngröße des

natürlichen Zustandes bei höheren Temperaturen groß ist und die Temperatur t_n unter dem Schmelzpunkt t_s liegt, so wird im Temperaturintervall t_s bis t_n jede Deformation des Materials, auch wenn derselben ein plötzliches Abschrecken folgt, ohne Einfluß auf die Korngröße und damit auch auf seine natürlichen Eigenschaften sein.

Man ersieht also, daß, wenn $t_n < t_s$ ist, die Warmbearbeitung des Materials zwischen t_n und t_s ohne Einfluß auf die Korngröße und die durch sie bedingten Eigenschaften sein wird, und daß bei tieferen Temperaturen nach einer Bearbeitung um so größere Änderungen der Korngröße zurückbleiben werden, je tiefer die Temperatur der Bearbeitung liegt.

Bei den metallischen Stoffen scheint die Korngröße, die sich während der Kristallisation ihrer Schmelzen bei größerer Abkühlungsgeschwindigkeit bildet, kleiner zu sein, als dem Gleichgewicht zwischen der Festigkeit der Kristallite und den an ihnen wirkenden Spannungen entspricht. Infolgedessen wird sich in ihnen bei Temperaturen nahe der Schmelztemperatur das Korn vergrößern. Eine bestimmte Temperatur kann aber hierfür nicht angegeben werden. Je nach der Größe des sich bildenden Kornes und je nach der Größe des vorhandenen Kornes wird sich die Temperatur der merklichen Rekristallisation ändern. Um diese Temperaturen bei verschiedenen Stoffen untereinander vergleichen zu können, müßte die Änderung gleicher ursprünglicher Korngröße in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden.

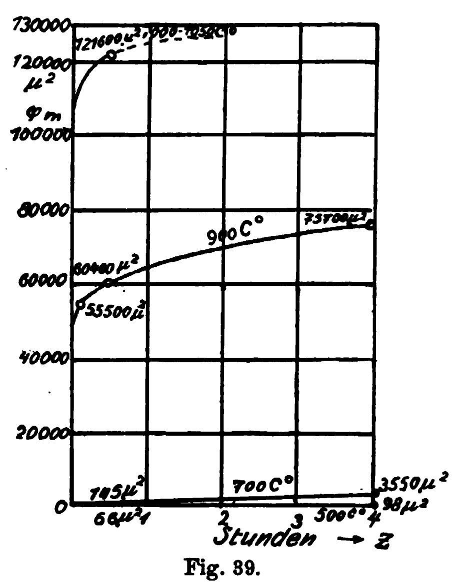


Fig. 39.

Über die Zunahme der Korngröße bei der groben Rekristallisation des Kupfers hat E. Heyn[1] ein Diagramm veröffentlicht (Fig. 39). Hier bezeichnet φ_m die Größe des Kornes, gemessen in μ^2, $\mu = 0.001$ mm, die sich in

[1] Martens-Heyn, *Materialienkunde für den Maschinenbau* II A, S. 213 (1912).

einer gewissen Zeit bei drei verschiedenen Temperaturen gebildet hat. Man sieht, daß die Korngröße bei 500° noch nicht, bei 700° schon sehr langsam wächst, daß sie aber bei 900° und 1000° anfangs sehr schnell und dann langsam wächst. Die reziproken Verhältnisse würden für die Kornzahl in der Volumeneinheit zutreffen.

Von der Korngröße hängt aber die Festigkeit eines Konglomerates ab. Bei zu großer Korngröße nimmt sie stark ab. Hoch erhitztes Eisen, dessen Temperatur längere Zeit über 1000° gehalten war, nennt man „verbrannt", weil durch starke Vergrößerung seines Kornes seine Festigkeit stark abgenommen hat. Die Größe des Kornes kann man, worauf E. Heyn aufmerksam gemacht hat, gelegentlich als Maximalthermometer benutzen. Ist zum Beispiel ein Kesselblech ausgebeult und das Korn an der Bruchstelle erheblich gewachsen, so kann man sicher sein, daß dasselbe an jener Stelle über 650° erhitzt worden ist.

Ein gezogener Draht besteht, wie seine mikroskopische Untersuchung lehrt, aus zusammengerollten Lamellenpaketen, die durch Verschiebungen von Teilen der ursprünglichen Kristallite auf den Gleitebenen entstanden sind. Die Dicke dieser Lamellen wird aber eine sehr verschiedene sein; es wird relativ wenig sehr dünne und relativ wenig sehr dicke Lamellen geben, so daß die Dicke der Hauptmenge derselben innerhalb nicht sehr weiter Grenzen liegt. Bei Steigerung der Temperatur des Drahtes verschwinden zuerst die dünnsten Lamellen, indem ein Zusammenschweißen derselben auf den Gleitflächen infolge einer geringen Schrumpfung eintritt. Dann wird dasselbe für die Hauptmenge der Lamellen in einem kleinen Temperaturintervall eintreten, und schließlich verschwinden bei weiterer Temperatursteigerung die dicksten Lamellen. Man wird also zu erwarten haben, daß die Korngröße in einem gewissen, nicht weiten Temperaturintervall besonders stark zunimmt, wie das in Fig. 38 angedeutet ist. Außer diesen relativ schnellen Vorgängen tritt aber oberhalb t_u noch der Vorgang der groben Rekristallisation ein. Der ganze Vorgang der Rekristallisation ist von einer merklichen Verkürzung des Drahtes nicht begleitet.

Die Figuren 40, 41 und 42[1] verdeutlichen diesen Vorgang. In Fig. 40 erkennt man die Fluidalstruktur eines harten, ungeglühten Kupferdrahtes, der aus vielen dünnen Lamellen besteht, die sich parallel der Zugrichtung ausdehnen. Nach Erhitzen des Drahtes

[1] F. Credner, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **82**, 486 (1913).

auf 500° während 30 Minuten ist die Fluidalstruktur vollständig verschwunden, und zahlreiche ungeordnete größere und kleinere Kristallite sind zu erkennen (Fig. 41). Nach weiterer Erhitzung des Drahtes auf 800° während 30 Minuten ist die grobe Rekristallisation eingetreten, und zwischen den größeren Kristalliten sind Lücken entstanden (Fig. 42).



Fig. 40.
Gezogener Cu-Draht, 120fach vergr.; mit HNO_3 geätzt. → Ziehrichtung.

Folgende Reihe von Bildern[1] läßt den Rückgang der Veränderungen, welche sich in ein und demselben Stück geschmolzenen Kupfers nach starker Deformation gebildet haben, durch sukzessives Erhitzen auf immer höhere Temperatur deutlich erkennen. Um die Veränderungen wahrzunehmen, mußte nach jeder Behandlung, sei es durch Druck oder



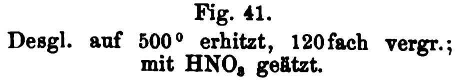


Fig. 41.
Desgl. auf 500° erhitzt, 120fach vergr.; mit HNO_3 geätzt.



Fig. 42.
Desgl. auf 800° erhitzt, 120fach vergr.; mit HNO_3 geätzt.

[1] O. Faust, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 78, Taf. III u. IV (1912).

durch Erhitzen, die Schliffebene neu abgeschliffen und poliert und dann mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung geätzt werden;

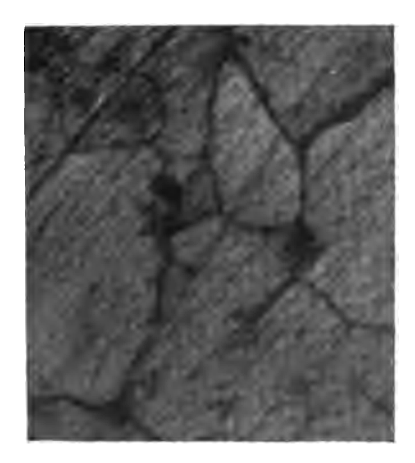


Fig. 43.
Kupfer, geschmolzen, langsam abgekühlt. 72fache Vergrößerung.



Fig. 44.
Kupfer, geschmolzen und durch hohen einseitigen Druck stark verfestigt. 72fache Vergrößerung.



Fig. 45.
Dasselbe Kupfer wie in Fig. 44, jedoch 20 Minuten auf 800° erhitzt, zeigt starke Rekristallisation. 72fache Vergrößerung.



Fig. 46.
Dasselbe Kupfer wie in Fig. 44, 10 Sekunden auf 900° erhitzt, zeigt weiter fortgeschrittene Rekristallisation. 72fache Vergrößerung.

denn die geätzte Oberfläche bleibt beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom unverändert, obwohl sich im Inneren des

Kristallitenkonglomerates sehr erhebliche Veränderungen der Korngröße vollziehen.

Die großen Kristallite des geschmolzenen Kupfers (Fig. 43) werden durch eine starke Deformation des Stückes in zahllose kleinere Kristallite zerteilt (Fig. 44). Durch Erhitzen auf 650—700° hat



Fig. 47.
Dasselbe Kupfer wie in Fig. 44, 20 Minuten auf 1050° erhitzt, zeigt weiteren Fortschritt der Rekristallisation. Weiteres Erhitzen auf 1050° bewirkte keine Vergrößerung der Kristallite mehr. 72fache Vergrößerung.

sich das Korn vergrößert. Bei weiterer Temperatursteigerung auf 800° (Fig. 45), 900° (Fig. 46) und 1000° (Fig. 47) ist die Rekristallisation noch fortgeschritten. Die einzelnen Kupferkristallite sind durch das Ätzmittel sehr verschieden stark angegriffen, weil die Lösungsgeschwindigkeit stark von der kristallographischen Orientierung der Ebene abhängt, auf die das Ätzmittel wirkt.

8. Die Rekristallisation in Gemengen von Kristallen und Schmelzen.

Mit der Rekristallisation in Konglomeraten ist die Erscheinung, daß in einer gesättigten Lösung kleinere Kristalle zu einer zusammenhängenden Kristallmasse zusammenwachsen, nicht zu verwechseln. Man hat diese Art der Umkristallisation darauf zurückzuführen gesucht, daß die Löslichkeit kleiner Kristalle größer ist als die größerer Kristalle. Man hat sich aber keine Rechenschaft darüber gegeben, ob diese Annahme zur Erklärung der Erschei-

nung hinreicht. Man hat weder geprüft, ob das Zusammenbacken einzelner Kristalle unter einer gesättigten Lösung auch bei wirklich konstanter Temperatur eintritt und in welchem Maße, noch hat man sich Rechenschaft zu geben gesucht, ob der Unterschied in der Löslichkeit von Kristallen verschiedener Größe hinreicht, um bei gegebenen Diffusionsverhältnissen jene Erscheinung zu erklären. Das Zusammenbacken von feuchten Kristallmassen, die Temperaturschwankungen ausgesetzt sind und gesättigte Lösung enthalten, kann sicher nur zu einem sehr kleinen Teil auf die Verschiedenheit der Löslichkeit bei verschiedener Korngröße zurückgeführt werden; denn man beobachtet, daß das Zusammenbacken um so schneller vor sich geht, je größer der absolute Temperaturkoeffizient der Löslichkeit $\frac{dc}{dt}$ ist, und je größer und zahlreicher die Temperaturschwankungen Δt in dem Gemenge von Kristallen und gesättigter Lösung sind. Man darf die Geschwindigkeit v des Zusammenwachsens lockerer Kristalle in Berührung mit ihrer gesättigten Lösung durch die Beziehung $v = k . n . \Delta t \frac{dc}{dt}$ darstellen. Hier bedeutet k einen mit der Natur des Systems veränderlichen Wert und n die Zahl der Temperaturschwankungen in der Zeiteinheit.

Dadurch wird zum Ausdruck gebracht, daß die Erscheinung ausschließlich durch Temperaturschwankungen hervorgebracht wird. Wollte man noch ein von der Löslichkeitsdifferenz großer und kleiner Kristallkörner abhängiges Glied in seiner Wirkung auf v studieren, so müßte vor allem Δt zum Verschwinden gebracht werden.

Um den Einfluß von $\frac{dc}{dt}$ auf das Zusammenbacken zu erweisen, wurden drei gesättigte Lösungen mit recht verschiedenen $\frac{dc}{dt}$-Werten in Berührung mit ihren Bodenkörpern, die als lockere Pulver in das betreffende Lösungsmittel geschüttet wurden, in gut verschlossenen Flaschen den Schwankungen der Zimmertemperatur, die in 24 Stunden 7° betrugen, ausgesetzt. Entsprechend der Reihenfolge der $\frac{dc}{dt}$-Werte, für Naphtalin in Alkohol 0.95, für Kalialaun in Wasser 0.14 und für Bleichlorid in Wasser 0.016 ergab sich, daß die anfänglich lockeren Naphtalinkristalle schon nach 24 Stunden so weit miteinander verklebt waren, daß sich die Masse beim Schütteln der Flasche nicht mehr in einzelne Kristalle verteilte. Dasselbe trat für die Alaunkristalle erst nach 4×24 Stunden und bei

dem Bleichlorid selbst nach einem Monat noch nicht ein, obwohl sich an der Flaschenwand einige Bleichloridkrusten gebildet hatten.

Ähnliche Erscheinungen sind auch bei metallischen Schmelzen zu beobachten. Werden Legierungen mit zwei und mehr Komponenten in Temperaturgebieten, in denen sie zum Teil geschmolzen sind, längere Zeit gehalten, so ist eine erhebliche Vergrößerung der primär gebildeten Kristalle zu beobachten.

9. Die Geschwindigkeit der Rekristallisation und die Wiederkehr der natürlichen elastischen Eigenschaften.

Die Geschwindigkeit der Rekristallisation, die Zahl der in der Zeiteinheit durch Zusammenkleben verschwindenden Gleitflächen, wird proportional sein der kontrahierenden Kraft K und umgekehrt proportional dem Widerstande, der Zugfestigkeit f der Lamelle pro Einheit der Breite. Setzt man für ein Lamellenpaket $K = 2\alpha n$, wo n die Zahl der parallelen Gleitflächen in der Einheit des Querschnittes und α die Oberflächenspannung bezeichnet, ferner $f = \frac{F}{n}$, wo F die Zugfestigkeit pro Einheit des Querschnittes bedeutet, so ergibt sich für die Geschwindigkeit der Rekristallisation $C \cdot \frac{2\alpha}{F} n^2$. Sowohl α als F hängen von der Temperatur ab. Bei derselben Temperatur wird also die Geschwindigkeit der Rekristallisation proportional dem Quadrate der Gleitflächenzahl sein. Da mit der Temperatur diese Geschwindigkeit bei $n =$ konst. erfahrungsgemäß zunimmt, so wird auch $C \cdot \frac{2\alpha}{F}$ zunehmen.

Erhitzt man das Gleitflächen enthaltende Konglomerat auf eine Temperatur, bei der nur ein Teil der Gleitflächen verschwinden kann, so werden nur die dünneren Lamellen, deren Zugfestigkeit bei der betreffenden Temperatur kleiner ist als die Kräfte der Oberflächenspannung, durch Verschweißung untereinander und mit ihnen anliegenden Kristalliten verschwinden; die Lamellen aber, deren Zugfestigkeit größer als die Kräfte der Oberflächenspannung ist, werden noch bestehen bleiben und erst bei einer weiteren Temperatursteigerung verschwinden können.

Man hat also zu erwarten, daß mit wachsender Anzahl von Gleitflächen in der Volumeneinheit des Metallstückes die Temperatur merklicher Rekristallisationsgeschwindigkeiten sehr erheblich abnehmen wird. Wäre die Rekristallisation durch die Bildung einer neuen Phase bedingt, so würde man für die Geschwindigkeit ihrer

Rückbildung bei ein und derselben Temperatur fast dieselbe Geschwindigkeit für verschiedene Zustände der Bearbeitung zu erwarten haben, und wenn die Rückverwandlung der bei der Bearbeitung gebildeten neuen Phase einsetzte, so müßte sie bei dieser Temperatur auch vollständig werden. Nun lehrt aber die Erfahrung, daß die Rückbildung, obwohl sie bei tieferen Temperaturen mit recht erheblicher Geschwindigkeit einsetzt, doch nicht zu Ende verläuft, und daß sie durch eine Temperatursteigerung wieder in Gang gebracht werden kann, um abermals nicht zu Ende zu verlaufen. Außerdem ist die Temperatur, bei der merkliche Werte der Rekristallisation beobachtet werden, in hohem Maße von der Zahl der Gleitflächen pro Volumeneinheit, dem Bearbeitungsgrade des Materials, abhängig.

P. Goerens[1] fand für kohlenstoffarmes Flußeisen, welches als Walzdraht von 7 mm Durchmesser in 5 Zügen auf 2.7 mm gezogen wurde, dessen Bearbeitungsgrad in Prozenten also

$$\frac{\left(\frac{7}{2}\right)^2-\left(\frac{2.7}{2}\right)^2}{\left(\frac{7}{2}\right)^2}\cdot 100 = 85\,\%.$$

betrug, nach dem Erhitzen auf bestimmte Temperaturen während verschiedener Zeiten die in Fig. 48 wiedergegebenen Zugfestigkeiten und Dehnungen im kalten Zustande.

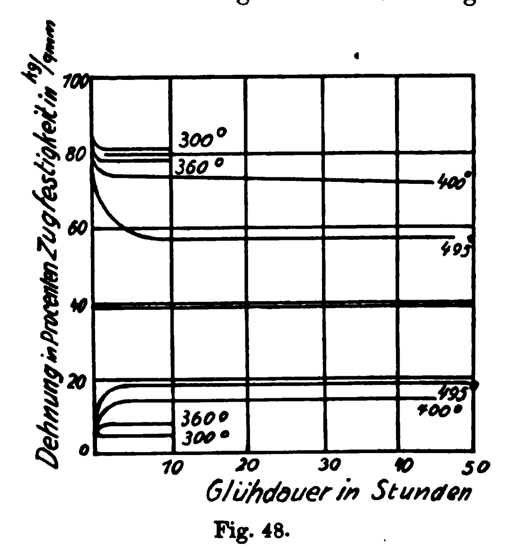


Fig. 48.

Man ersieht, daß für jede Temperatur der Erhitzung, wie zu erwarten ist, die Anfangsgeschwindigkeit der Änderung der Zugfestigkeit bzw. Dehnung sehr groß ist, daß aber bald, besonders bei der höchsten Temperatur, ein fast konstanter Endzustand erreicht wird. Diese Art der Rückkehr des Materials in seinen natürlichen Zustand ist mit der Annahme der Bildung einer neuen Eisenphase bei der Bearbeitung und ihrer Umwandlung in das gewöhnliche Eisen bei der Temperaturerhöhung nicht zu vereinigen.

[1] *Ferrum* **10**, 230 (1913).

Die Anfangsgeschwindigkeit der Rückkehr in den natürlichen Zustand nimmt mit der Temperatur stark zu. Hieraus ist zu schließen, daß der Quotient $\frac{\alpha}{F}$ mit der Temperatur schnell zunimmt, worauf auch die Geschwindigkeitszunahme der Schrumpfung von Metalllamellen bei steigender Temperatur hinweist. Ganz ähnlichen Verhältnissen begegnen wir bei der Wiederherstellung des natürlichen galvanischen Widerstandes gezogener Drähte durch Erhitzen derselben.

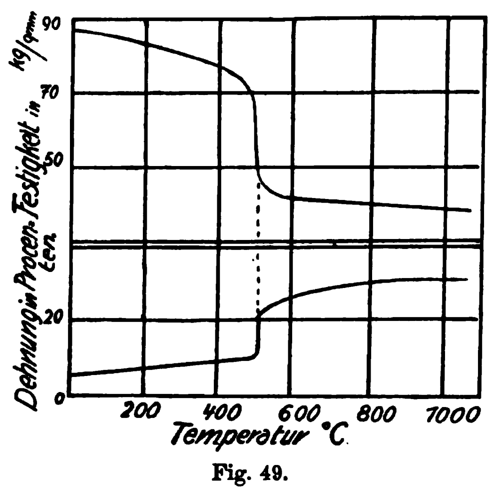


Fig. 49.

Die Abhängigkeit der bei bestimmten Temperaturen erreichten Endwerte der Festigkeit und Dehnung von der Temperatur überblickt man in Fig. 49.[1]

Nach den Überlegungen S. 81 haben wir zu erwarten, daß bei einer Temperatur, bei der die Spannungen auf den Gleitflächen die Festigkeit des mittleren Kornes gerade zu überwinden vermögen, die Vereinigung des Kornes mittlerer Größe durch Schrumpfung zu größeren Kristalliten besonders schnell und in größerer Menge als bei tieferen und dann auch bei höheren Temperaturen vonstatten geht, daß also in einem ziemlich engen Temperaturintervall eine besonders starke Rückkehr zur natürlichen Festigkeit und Dehnung stattfinden wird. Dieses Temperaturintervall wird um so enger sein, und um so deutlicher wird in ihm die Änderung der betreffenden Eigenschaft ausgeprägt sein, je größer die Menge einer bestimmten Korngröße im Material ist. Aus den Befunden von Goerens (Fig. 49) wäre zu schließen, daß in dem Eisendraht mit 85% Bearbeitungsgrad nach der Zunahme der Dehnung bei 520° 32% des Eisens in einer Korngröße vorhanden sind, deren Festigkeit bei 520° gleich der doppelten Gleitflächenspannung ist; aus der Abnahme der Festigkeit würden sich 42 ± 6% ergeben. Man

[1] Goerens, *Ferrum* **10**, 229 (1913).

braucht also, obwohl bei 520° die Änderung der Eigenschaften eine ziemlich diskontinuierliche ist, durchaus noch nicht zu der Bildung einer neuen Eisenart bei der Bearbeitung des Eisens zu greifen. Wollte man das tun, so könnte man sich wohl mit den fast diskontinuierlichen Teilen der Kurven Fig. 49 abfinden, nicht aber mit den kontinuierlich verlaufenden Teilen, auf denen ja ebenfalls Änderungen der Eigenschaften sich vollziehen.

Bei 520° ist also der Hauptteil der Eigenschaftsänderungen im C-armen Flußeisen vollzogen, die grobe Rekristallisation beginnt nach Heyn aber erst bei 600°. Sie soll aber bereits bei 500°, allerdings erst in sehr langer Zeit, merklich werden. Jedenfalls sieht man, daß der Vorgang des Verschwindens von Gleitflächen und der der groben Rekristallisation, der Bildung größerer, deutlich sichtbarer Kristallite, zwei getrennte Vorgänge sind, die allerdings auf dieselbe Ursache, die Wirkung von Oberflächenspannungen, zurückzuführen sind.

10. Wird die Deformation eines Kristallitenkonglomerates durch vorübergehende Schmelzung verursacht?

Man findet sehr häufig den Standpunkt vertreten, daß das Fließen von Gletschereis auf vorübergehende Schmelzung und darauf folgende Wiederkristallisation zurückzuführen ist, und diese Auffassung hat man auf die Deformationen aller Kristallkonglomerate zu übertragen gesucht. Nun haben wir schon gesehen, daß die Kristallite der Konglomerate durch Bildung von Gleitebenen eine große Deformationsfähigkeit erhalten können, daß also die Annahme einer vorübergehenden Schmelzung zur Deutung der Fließerscheinungen recht überflüssig ist. Immerhin ist noch die Frage zu erwägen, ob nicht neben den Verschiebungen auf Gleitebenen beim Fließen doch noch vorübergehendes Schmelzen eintritt, und unter welchen Bedingungen es eintreten kann. Zu diesem Zweck werden wir uns zuerst mit der Frage nach den Wirkungen von Spannungen auf einen mit seiner Schmelze in Berührung befindlichen Kristall zu beschäftigen haben, dann eine Theorie der Wirkung des Druckes auf den Schmelzpunkt der Stoffe kennen lernen, die sich thermodynamisch nicht halten läßt, und deren Prüfung an der Erfahrung die Bedingungen klar legt, unter denen ein Schmelzen durch Drucksteigerung eintreten kann.

a) Die Wirkung von Spannungen auf einen mit seiner Schmelze in Berührung befindlichen Kristall.

Wir denken uns an einen Kristall, der von seiner Schmelze umgeben ist, eine Druckspannung in einer bestimmten Richtung angelegt. Da die Festigkeit anisotroper Körper bei ihrer Schmelztemperatur sehr gering ist, so werden diese Spannungen nur klein sein können, vielleicht nie mehr als höchstens einige 100 kg pro qcm betragen, wenn der Körper nicht dauernd durch die Wirkung der Spannung deformiert werden soll. In der Schmelze soll ein bestimmter hydrostatischer Druck p herrschen, und das ganze System sei auf die diesem Druck entsprechende Temperatur T gebracht. Die Temperatur T ist so zu wählen, daß beim Druck p zwischen dem Kristall und seiner Schmelze vor dem Anlegen der Spannungen Gleichgewicht herrscht. Durch das Anlegen der Druckspannung wird nun dieses Gleichgewicht gestört, und da das thermodynamische Potential des Kristalles in diesem Zwangszustande größer ist als im natürlichen Zustande, in dem auf ihn nur der hydrostatische Druck der Schmelze wirkt, so wird der Kristall an den weniger gespannten Stellen auf Kosten der gespannten Stellen wachsen. Es tritt also nur eine Umkristallisation durch Anlegung einer Druckspannung ein. Würde man den Kristall mittels zweier Drähte auf zwei parallelen Flächen drücken, so würden durch diese Umkristallisation die beiden Drahtenden sich sehr langsam einander nähern, indem an den gedrückten Stellen der Kristall schmilzt und an den spannungsfreien Stellen sich Kristallmassen absetzen. Die notwendige Vorbedingung für diese Kristallisation durch Druck ist aber, daß die Temperatur und der hydrostatische Druck in der Schmelze sich in einem Punkte der Gleichgewichtskurve des Kristalles und seiner Flüssigkeit befinden.

Man hat aber diese notwendige Bedingung auch fallen gelassen und versucht, die Frage zu beantworten, ob nicht auch bei Temperaturen, die tiefer liegen als die Gleichgewichtstemperatur, die dem hydrostatischen Druck p entspricht, ein Schmelzen des Kristalles eintreten kann. Diese Frage fällt nun nicht mehr in das Bereich der Gleichgewichtslehre, und daher darf zu ihrer Lösung nicht mehr der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in irgend einer Form herangezogen werden; wollte man das dennoch tun, so würde man zu unrichtigen Resultaten gelangen.

Nun darf man sich sehr wohl die Frage vorlegen, was geschehen wird, wenn wir einen kristallinischen Stoff in der Weise pressen, daß er selbst oder auch seine eventuell gebildete Schmelze abfließen kann. Wenn wir die Pressung mittels dichtschließenden Kolbens ausführen, so wird, wenn der Druck den der Gleichgewichtskurve eines Kristalles und seiner Flüssigkeit überschreitet, die Schmelzung eintreten, was man aus dem zweiten Hauptsatze ableiten kann; wenn aber der Kolben nunmehr nicht mehr dicht schließt, so werden die Druckänderungen nicht mehr reversibel sein, und wir dürfen den zweiten Hauptsatz nicht mehr anwenden. Was in diesem Falle vor sich geht, kann uns mit Sicherheit wohl nur der Versuch lehren.

b) Die Ausflußgeschwindigkeit kristallisierter Stoffe.[1]

Das Verfahren. Zur Messung der Ausflußgeschwindigkeiten ist der Ausfluß so zu leiten, daß vor allem der gemessene Druck wirklich in den Schichten herrscht, die sich an der fließenden Bewegung beteiligen. Ferner ist zur Verwirklichung stationärer Ausflußgeschwindigkeiten notwendig, den Druck konstant zu erhalten und dafür Sorge zu tragen, daß die ausgeflossene Menge nicht durch Stauung auf die fließende einen unbestimmten Gegendruck ausübt. Diesen Bedingungen zur Erhaltung stationärer Ausflußgeschwindigkeiten ist bei folgendem Verfahren Rechnung getragen.

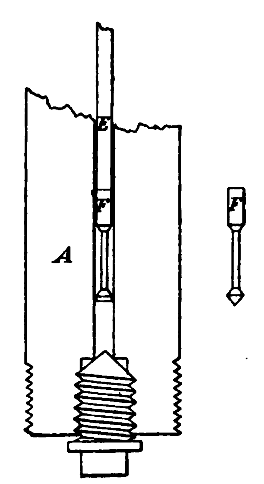


Fig. 50.

Der zu untersuchende Stoff befindet sich in einem zylindrischen Gefäße A, auf denselben drückt ein zylindrischer Stift F. Ein Durchschnitt ist in Fig. 50 wiedergegeben. Diese Vorrichtung entspricht der Bedingung, daß sich die ausfließende Schicht, die der unteren planen Basis des Druckstiftes anliegt, unter einem sicher meßbaren Druck befindet, der durch einen Druckstab E auf die obere Basis des Druckstiftes ausgeübt wird.

Die Ausflußöffnung ist ein ringförmiger Zylinder von der Höhe 0.5 mm, durch den der kristallisierte Stoff als eine dünnwandige Röhre gepreßt wird. Schiebt sich diese Röhre bis zur oberen Erweiterung des Druckstiftes hinauf, so bricht sie ab. Allmählich häufen

[1] G. Tammann, *Ann. d. Phys.* 7, 198 (1902).

sich die Bruchstücke dieser Röhre im Raum zwischen der Zylinderwand und dem verengten Teil des Druckstiftes an, ohne dem ferneren Abfluß, falls sie sich nicht gar zu sehr häufen, einen nennenswerten Widerstand entgegenzusetzen.

Ersetzt man den Druckstift der beschriebenen Form durch einen Vollzylinder, so nimmt die Ausflußgeschwindigkeit der untersuchten Stoffe bei konstantem Druck und konstanter Temperatur von Minute zu Minute schnell ab.

Zur Vergrößerung der Ausflußgeschwindigkeit können Druckstifte verwendet werden, deren Basis in einen Kegel ausläuft. Dasselbe Resultat erzielt man durch Vergrößerung der ringförmigen Ausflußöffnung.

D e r A p p a r a t. Bei der Konstruktion des Apparates war vor allem zu berücksichtigen, daß der Ausfluß sich bei einer bestimmten

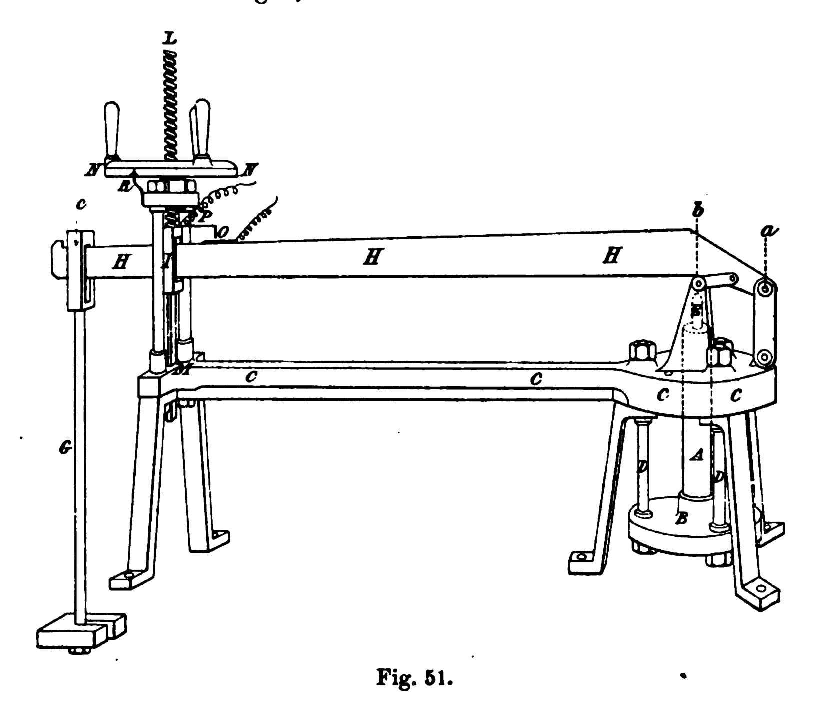


Fig. 51.

Temperatur, die beliebig geändert werden kann, vollzieht. Um das zu erreichen, mußte der Teil des Zylinders, in dem sich der zu untersuchende Stoff befindet, möglichst weit vom Wirkungspunkt des den Druck ausübenden Hebels verlegt werden. Die Bestimmung der Menge des Ausgeflossenen kann am einfachsten durch Messung

der Senkung des Druckstiftes ausgeführt werden. Diese Senkung kann leicht durch Messung der Senkung des belasteten Hebelarmes mittels einer Schraube bestimmt werden. Mit der Schraube wird an den Hebel zu zwei verschiedenen Zeiten ein Platindraht herangeführt, durch dessen Berührung mit dem Hebel ein Stromkreis, in dem sich eine elektrische Glocke befindet, geschlossen wird.

Fig. 51 gibt eine Seitenansicht des von Schäffer und Budenberg nach jenen Erfordernissen ausgeführten Hebelapparates. Der Stahlzylinder *A*, der in seinem unteren Teil den zu untersuchenden Stoff enthält, ruht auf einem Stahlteller *B*, der mit der Schiene aus Gußeisen *C* durch drei stählerne Säulen *D* verbunden werden kann. Durch Abschrauben der unteren Schrauben dieser Säulen kann der Teller *B* und der Zylinder *A* leicht entfernt und wieder eingestellt werden. In die Bohrung des Zylinders *A* führt der Druckstab *E*, dessen oberer Teil, in Fig. 51, aus dem Zylinder *A* herausragend, sichtbar ist und dessen unterer Teil, der über dem Druckstift *F* endet, in Fig. 50 dargestellt ist.



Fig. 52.

Durch die Öffnung eines Tisches, auf dem der Apparat steht, wird ein Flüssigkeitsbad hervorgehoben, so daß der größte Teil des Zylinders *A* und der Säulen *D* ins Bad taucht. Die drei Angriffspunkte des Hebels *H* sind *a*, *b* und *c*. Die Entfernung der beiden Unterstützungspunkte *a* und *b* betrug 98.7 mm und die vom Drehpunkt *a* bis zum Hängepunkt der Gewichte *c* 1002.8 mm. Auf den Ring am unteren Ende der Stange *G* können Gewichte aufgelegt oder nach Entfernung der Stange *G* an Fäden im Punkte *c* aufgehängt werden. Bei kleinen Drucken wird das Gewicht des Hebels dadurch verringert, daß in eine Schale, die an einer über eine Rolle gehende, im Punkte *c* befestigte Schnur hängt, Gewichte zugegeben werden.

Der Hebel *H* geht durch einen Rahmen *J*, der durch die Schraube *L* auf und ab bewegt werden kann, wobei seine Bewegung durch die Führung *M* reguliert wird. Die Schraubenmutter *N* trägt an ihrer Peripherie eine Teilung von 100 Teilstrichen, deren Abstand je 7 mm beträgt. Durch Drehung der Schraubenmutter *N* mit den drei Griffen kann das Hebelende, an dem die Gewichte hängen, durch Senkung seiner Stützlinie im Rahmen *J* frei schwebend er-

halten oder sein mit einem Platinblech O bekleideter Teil mit dem Platindraht P in Berührung gebracht werden. Dieser isolierte Draht und die Platinplatte sind mit einer Stromleitung verbunden, in der sich eine elektromagnetische Glocke befindet. Durch Drehung der Schraubenmutter senkt man den Platindraht auf das frei schwebende Hebelende, bis das Signal ertönt, und notiert den Teilstrich, auf den der Zeiger R weist. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit, gewöhnlich einer Minute, wird die Einstellung in derselben Weise wiederholt. Aus dieser Einstellung kann dann die Senkung des Druckstiftes in dem zu untersuchenden Stoff abgeleitet werden.

Der zu untersuchende Stoff wird im Druckzylinder A, Fig. 52, der unten durch eine Schraube fest verschlossen werden kann, geschmolzen und dann kristallisiert. Darauf wird etwas Quecksilber zum besseren Temperaturausgleich zwischen Bad und Druckstab, dann der Druckstift F und schließlich der Druckstab E eingeführt.

c) Die Ausflußgeschwindigkeit des Eises und seine Schmelzkurve.

Bei der im folgenden beschriebenen Untersuchung betrug der innere Durchmesser des Zylinders 5.033 ± 0.004 mm, der Querschnitt also 0.1988 qcm. Der Durchmesser der ebenen, kreisförmigen Stirnfläche des Druckstiftes betrug 4.85 ± 0.01 mm, die Ebene der Druckfläche maß also 0.1847 qcm. Demnach betrug die Größe der ringförmigen Ausflußöffnung 0.0141 qcm.

Ein Teilstrich der Schraubenteilung auf dem Umfang der Schraubenmutter entspricht 0.004538 mm Senkung des Druckstiftes. Betrachtet man die Menge Eis, die sich oberhalb der Fortsetzung der ebenen Druckfläche des Druckstiftes befindet, als die ausgeflossene Menge, so hat man die Senkung des Druckstiftes mit dem Querschnitt der Zylinderbohrung zu multiplizieren. Ein Teilstrich des Schraubenumfanges würde dann einer ausgeflossenen Menge von 0.0902 cmm entsprechen, die einen ringförmigen Zylinder von 0.064 mm Höhe bildet.

Die Bestimmungen der Ausflußgeschwindigkeiten wurden bei kleinen Drucken begonnen und, zu höheren fortschreitend, weiter verfolgt, bis bei einem gewissen Druck, der von der Temperatur abhängig ist, eine plötzliche Beschleunigung des Ausflusses eintrat. Ist dieser Druck erreicht, so stürzt der belastete Hebel mit großer Geschwindigkeit auf die Stützlinie im Rahmen J. Er konnte dann auch durch schnelle Senkung des Rahmens nicht mehr von derselben

gelöst werden. Bei einer Senkung des Rahmens J von 9 mm pro Sekunde folgte das Hebelende noch seiner Unterlage, während bei einem etwas niedrigeren Druck die größten Senkungen des Hebels nur $^1/_{60}$ dieses Betrages erreichten. Mit steigendem Druck bei konstanter Temperatur steigt die Ausflußgeschwindigkeit des Eises schnell an, um dann bei einem gewissen Druck, der von der Temperatur abhängig ist, diskontinuierlich zu Werten zu steigen, die mit jener Hebelvorrichtung nicht mehr meßbar sind. Auf den Beobachter macht es den Eindruck, als ob es sich hier um den Übergang von einer stark gehemmten Bewegung des Druckstiftes zu fast freier Bewegung desselben in der Eismasse handelt. Die plötzliche Zunahme dieser Bewegung ist mit dem Übergang der stark wachsenden Streckungen eines über seine Elastizitätsgrenze beanspruchten Metallzylinders zur freien Bewegung der streckenden Last nach dem Riß zu vergleichen.

Die Übereinstimmung der unmittelbar nacheinander gemessenen Geschwindigkeiten zeigt, daß der Druckstift bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck sich mit stationärer Geschwindigkeit im Eise fortbewegt. Erniedrigt man aber den Druck, so sinkt der Druckstift bei demselben Druck immer mit kleinerer Geschwindigkeit, als vorher bei steigendem Druck. Diese Erscheinung ist eine ganz allgemeine, die sich bei allen untersuchten Stoffen, auch bei den amorphen, gezeigt hat. Bei steigenden Drucken bewegt man sich auf einer Ausflußkurve, welche diejenige überlagert, auf der man sich bei fallenden Drucken bewegt. Im allgemeinen haben die Ausflußgeschwindigkeiten, die bei steigenden Drucken bestimmt wurden, die Neigung, mit der Zeit abzunehmen, während die bei fallenden Drucken bestimmten Ausflußgeschwindigkeiten die Tendenz besitzen, mit der Zeit zu wachsen.

Die stationäre Geschwindigkeit wird sowohl vom Druck als auch von der Temperatur in ganz ungewöhnlichem Maße beeinflußt. In der Tabelle 9 übersieht man diesen Einfluß.

Ein Druckzuwachs von 100 kg bringt in der Regel einen Geschwindigkeitszuwachs auf das Doppelte der vorhandenen Geschwindigkeit hervor; bei kleineren Drucken ist die Zunahme sogar noch größer. Auch der Temperatureinfluß auf die Geschwindigkeit bei konstantem Druck ist ein ganz ungewöhnlich großer. Es genügt eine Temperaturerhöhung von -15.7^0 auf -5.7^0, um die Geschwindigkeiten auf das 20- bis 100-fache ihres Wertes anwachsen zu lassen. Mit abnehmender Temperatur wird der Temperatureinfluß

Tabelle 9.

p kg	$t^0 = -5.7$	-10.7	-15.7	-21.7
100	0.9	0.03	—	—
200	4.1	0.3	—	—
300	11.8	2.0	0.1	—
400	22.5	4.1	0.3	0.15
500	49.5	8.3	1.5	0.3
600	95.0	19	5.1	0.5
700	—	34	12.6	2.5
800	—	60	22.0	7.0
900	—	101	—	13.5
1000	—	170	—	20.5
1100	—	—	—	30
1200	—	—	—	53
1300	—	—	—	65

etwas kleiner. Es erinnert die starke Abhängigkeit der Viskosität des Eises an die unterkühlter Flüssigkeiten in der Nähe des Temperaturintervalles ihrer Erweichung bzw. Erstarrung, über die einige Messungen angestellt worden sind.[1]

Die Drucke, bei denen ein diskontinuierliches Anwachsen der Ausflußgeschwindigkeiten stattfindet, sind bei verschiedenen Temperaturen folgende:

Tabelle 10.

t^0	Druck, bei dem der Hebelsturz eintrat, in kg pro 1 qcm	Höchster Druck, bei dem noch eine stationäre Geschwindigkeit gemessen wurde	Gleichgewichtsdruck[2] in kg pro 1 qcm	Δ
-5.7	665	642	678	$+13$
-10.7	1130	1116	1225	$+95$
-15.7	1729	1611	1681	-14
-21.7	2100	2000	2170	$+70$
-27.6	2240	2220	—	—

Vergleicht man die Drucke, bei denen der Hebelsturz eintrat, mit den Gleichgewichtsdrucken von Eis und Wasser, die nach einer ganz anderen Methode bestimmt wurden, und berücksichtigt man, daß kleine Temperaturfehler erhebliche Abweichungen der Drucke hervorrufen, und daß die Messung der Drucke am Hebelapparat

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **28**, 17—32 (1899).
[2] *Ann. d. Phys.* **2**, 1 (1900).

ungenauer war als die der Gleichgewichtsdrucke, weil am Drehpunkte des Hebels nicht unerhebliche Reibungswiderstände zu überwinden sind, so darf man sagen, daß der Hebelsturz gerade bei den Schmelzdrucken eintritt, und daß ein Schmelzen erst eintritt, wenn der Druck den der Gleichgewichtskurve überschreitet.

d) Allgemeines über das Schmelzen der Stoffe bei isothermer Drucksteigerung.

Bei Stoffen, die unter Volumenvergrößerung schmelzen, müßte man den Druck außerordentlich hoch steigern, damit derselbe über den Gleichgewichtsdruck hinauswächst. Stellt nämlich in Fig. 53 die Kurve mit dem Maximum bei T_m die Gleichgewichtskurve eines Kristalles mit seiner Schmelze dar, so ist das Zustandsfeld des kristallisierten Stoffes auf der Druck-Temperaturebene von der T- und p-Achse sowie von der Gleichgewichtskurve vollständig umgrenzt. Will man nun durch Drucksteigerung den Stoff bei einer Temperatur unterhalb seines Schmelzpunktes T_0 schmelzen, so muß bei konstanter Temperatur, wie die Versuche mit dem Eise lehren, die Gleichgewichtskurve überschritten werden; das würde aber bei der Temperatur T_0 erst im Punkte a zutreffen. Nun liegt aber schon der maximale Schmelzpunkt T_m bei den meisten Stoffen bei sehr hohem Druck, der Punkt a also bei noch höheren Drucken. Beim Glaubersalz liegt der Druck p_m ausnahmsweise sehr niedrig, er beträgt nur 495 kg/qcm. Daher ist es möglich, das Glaubersalz durch Drucksteigerung bei Temperaturen unterhalb T_0 zu schmelzen. Bei 32° ($T_0 = 32.6° + 273°$) würde sich das Schmelzen des Glaubersalzes bei 2000 kg/qcm vollziehen und mit sinkender Temperatur würde dasselbe bei immer höheren Drucken eintreten. Zwischen T_0 und T_m ($T_m = 32.8 + 273°$) würde bei der Drucksteigerung das flüssige Glaubersalz zuerst kristallisieren und dann bei höherem Druck wieder schmelzen. Oberhalb T_m würde aber das flüssige Glaubersalz durch keine noch so hohe Drucksteigerung zur Kristallisation gebracht werden können.

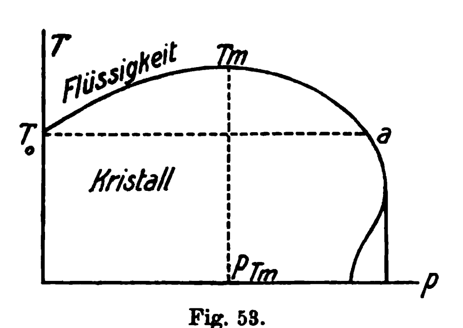


Fig. 53.

Bei den meisten Stoffen liegt T_m bei Drucken von mindestens 10000 kg[1] und bei den Metallen bei noch viel höheren Drucken. Es ist daher die Annahme, daß bei Deformationen, die durch Drucke von einigen 1000 kg hervorgebracht werden, die Stoffe und insbesondere die Metalle vorübergehend schmelzen, und daß das Fließen der Metalle auf partielles, vorübergehendes Schmelzen zurückzuführen ist, ganz unzulässig. Auch ist, wie wir sahen, eine solche Annahme ganz überflüssig, da die Bildung von Gleitflächen dem plastischen Metalle hinreichende Beweglichkeit verleiht. Unter welchen Bedingungen ein Schmelzen eintreten kann, lehren die Zustandsdiagramme der Stoffe. Man darf über das Eintreten einer Schmelzung keine Annahme machen, die mit den Aussagen der Zustandsdiagramme, die uns den Verlauf und die Lage der Gleichgewichtskurven auf der pT-Ebene angeben, im Widerspruch stehen. Man hat bis vor kurzem über die Zustandsdiagramme der Stoffe in den Teilen der Diagramme, in denen der feste, anisotrope Zustand die Hauptrolle spielt, nur sehr undeutliche Vorstellungen gehabt, woraus sich auch die willkürlichen Annahmen über vorübergehendes Schmelzen oder die Annahme ad hoc erfundener Modifikationen anisotroper Körper erklären.

e) Die Ausflußgeschwindigkeiten einiger Metalle.

Die Ausflußgeschwindigkeiten einiger Metalle wurden mit Hilfe des Apparates Fig. 51 in der oben beschriebenen Weise bestimmt.[2] Da die Werte der Ausflußgeschwindigkeiten bei derselben Temperatur und demselben Druck außerordentlich verschieden sind, so können zahlenmäßige Angaben über die Ausflußgeschwindigkeit unter bestimmten Bedingungen nicht gemacht werden, wohl aber können die Metalle in eine Reihe geordnet werden, in der die Ausflußgeschwindigkeit von links nach rechts sehr stark abnimmt. Diese Reihenfolge für 0—100° und 1—1000 kg bei gleicher Temperatur und gleichem Druck ist:

K, Na, Pb, Tl, Sn, Bi, Cd, Zn, Sb.

Ferner ergab sich, daß bei demselben Druck ein Temperaturzuwachs von 10° die Ausflußgeschwindigkeit aus derselben Ausflußöffnung auf nahezu den doppelten Wert vergrößert, wie aus den folgenden Messungen für Zinn zu ersehen ist.

---

[1] G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen.* J. A. Barth, Leipzig 1903.
[2] Werigin, Lewkojeff u. Tammann, *Ann. d. Phys.* **10**, 647 (1903).

Tabelle 11.

Zinn.

Druck 1000 kg pro 1 qcm.

Temp.	Skalenteile pro Minute			Mittel
10.0°	0.2	0.2	0.2	0.2 ± 0.0
20.0	0.4	0.4	0.5	0.4 ± 0.0
32.0	0.7	1.0	0.9	0.9 ± 0.1
41.8	1.6	1.5	1.7	1.6 ± 0.1
51.2	4.0	3.8	3.6	3.8 ± 0.1
60.5	8.3	7.7	7.7	7.9 ± 0.3
70.4	14.3	13.2	14.9	14.1 ± 0.6
83.2	32.0	33.6	31.8	32.5 ± 0.8
90.6	59.7	55.5	54.3	56.5 ± 2.1
100.3	107.6	89.2	96.0	97.6 ± 6.6
110.5	206	178	201	195.0 ± 11.3
120.6	—	362	—	362
131.4	—	584	—	584

Für Eis (Tab. 9) ergab sich zwischen — 20° und 0° ein bedeutend schnelleres Anwachsen der Ausflußgeschwindigkeit beim Steigen der Temperatur. Es scheint, daß auch bei den Metallen in der Nähe ihrer Schmelzkurve das Anwachsen der Ausflußgeschwindigkeit ähnlich wie beim Eise erheblich größer wird.

Der Ausflußgeschwindigkeit eines kristallinischen Körpers darf man die Reibung auf den Gleitflächen nur dann proportional setzen, wenn die Zahl der Gleitflächen bei Änderung der Temperatur und des Druckes in gleichen ausgeflossenen Mengen sich nicht ändert; wächst diese Zahl, so wird auch die Ausflußgeschwindigkeit zunehmen. Es wäre sehr wohl möglich, daß bei den Metallen das einfache Gesetz der Temperaturänderung der Ausflußgeschwindigkeit deshalb zutrifft, weil in ihnen innerhalb eines gewissen Temperaturbereichs in einer gewissen Entfernung vom Schmelzpunkt die Zahl der Gleitflächen von der Temperatur unabhängig ist. Wenn das zutrifft, so würde das Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der Ausflußgeschwindigkeit auch für die Temperaturabhängigkeit der Reibung auf den Gleitflächen gelten.

f) Die Schmelzkurven einiger Metalle.

Die Schmelzkurven einiger Metalle sind zuerst vom Verfasser nach zwei Methoden bestimmt worden. Für K und Na wurde der Gleichgewichtsdruck der Kristalle und ihrer Schmelze bei konstanter Temperatur durch Beobachtungen der Druckänderungen,

die nach Volumenvergrößerungen und Volumenverkleinerungen eines Gemenges von Kristallen und ihrer Schmelze eintreten, bis 3000 kg bestimmt.[1] Für Bi und Sn wurden bei fast konstantem Druck Abkühlungskurven der geschmolzenen Metalle aufgenommen und aus der Änderung der Temperatur der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt bis 3000 kg ermittelt.[2] Späterhin sind nach der ersten Methode von Bridgman[3] die Koordinaten der Schmelzkurve des Hg bis zu 12000 kg und von Johnston und Adams[4] nach der zweiten Methode die des Sn, Cd, Pb und Bi bis zu 2000 Atm. sorgfältig bestimmt worden.

Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck kann in der Regel durch Formeln von der einfachsten Form:

$$t_p = t_{p=o} + ap - bp^2$$

dargestellt werden. Der Koeffizient a ist gleich $\frac{dt}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{42.7 \cdot r_p}$, wo Δv die Volumenänderung beim Schmelzen für 1 g, r_p die Schmelzwärme in kalorischem Maße und T die absolute Temperatur bezeichnen. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Koeffizienten a und b, sowie die Berechnungsstücke für a zusammengestellt. Man ersieht, daß ein Druck von 1000 kg den Schmelzpunkt eines Metalles mit Ausnahme von K und Na nur um 3—8° erhöht, und daß nur beim Bi wegen seiner Ausdehnung bei der Kristallisation eine Erniedrigung des Schmelzpunktes eintritt. Der maximale Schmelzpunkt der Metalle T_m (Fig. 53) muß, da der Koeffizient b sehr klein ist, bei sehr hohen Drucken liegen.

Tabelle 12.

	$t_{p=o}$	Δv_{ccm}	$r_{p\ \text{cal.}}$	$a_{\text{gef.}}$	$b_{\text{gef.}} \cdot 10^7$	$a_{\text{ber.}} = \frac{dt}{dp}$ pro 1 kg.
K	59.5	0.029	15.7	0.0146	−7	0.0143
Na	97.4	0.029	31.7	0.0076	–[5]	0.0079
Sn	230.6	0.0034	14.25	0.0032	0	0.0032
Cd	318.8	0.0031	13.7	0.0061	0	0.0057
Pb	325.3	0.0056	5.4	0.0078	0	0.0081
Hg	−38.85	0.0026	2.82	0.00506	0	0.00504
Bi	269.4	−0.0039	12.6	{−0.0034, −0.0039}	0	−0.0035

[1] *Kristallisieren und Schmelzen* S. 193 u. 245—248.

[2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **40**, 54 (1904).

[3] *Proceedings American Acad. of Arts and Sciences* **47**, 393 (1911).

[4] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **72**, 11 (1911).

[5] Die Schmelzkurve des Na läßt sich nicht gut durch die parabolische Gleichung darstellen, ist aber zur p-Achse hin gekrümmt.

11. Die Änderung der elastischen Eigenschaften durch Bearbeitung.

Die bei der Bearbeitung eines Metalles durch Bildung von Gleitflächen erzeugte Strukturveränderung wird auch auf die elastischen Eigenschaften: den Elastizitäts-, Scherungs-, Torsionsmodul usw. von Einfluß sein. Wir beschränken uns hier auf die Wirkung einer besonderen Art der Bearbeitung, des Drahtziehens, auf eine der elastischen Eigenschaften, den Elastizitätsmodul.

Wenn die Dehnung für dieselbe Kraft von der Richtung im Kristalliten unabhängig ist, dann wird auch die Formung des Materials zu einem dünnen Draht, obwohl hierbei die durch Gleitflächen erzeugten Lamellen in der Zugrichtung orientiert werden, auf den Elastizitätsmodul ohne Einfluß sein. Wenn aber die Dehnung von der Richtung abhängt, und zwar in der Weise, daß sie in der Richtung der Gleitfläche kleinster Reibung am größten ist, dann wird durch die Lamellenorientierung beim Drahtziehen der Elastizitätsmodul zunehmen müssen.

In der Tat hat Wertheim[1] für harte und angelassene Drähte aus verschiedenem Metall sehr verschiedene Änderungen des Elastizitätsmoduls gefunden.

Tabelle 13.

	hart $\frac{kg}{qmm}$	angelassen $\frac{kg}{qmm}$	Unterschied in Prozenten	$\frac{o}{u}$
Cu	12449	10519	18.30	13.70
Ag	7357	7140	3.00	—
Au	8131	5584	45.60	>7
Pb	1883	1727	9.00	4.08
Fe	20869	20794	0.30	2.46

Es ist sehr auffallend, daß das regulär kristallisierende Kupfer sehr hohe Werte für $\frac{o}{u}$ und für die Änderung des Elastizitätsmoduls ergeben hat.

Das Verhältnis der oberen zur unteren Elastizitätsgrenze $\frac{o}{u}$ könnte sich um so mehr dem Werte 3 nähern, je weniger sich die Reibungen auf drei senkrecht zueinander orientierten Gleitflächen

[1] *Pogg. Ann.* 78, 391 (1849).

voneinander unterscheiden. Denn die untere Elastizitätsgrenze *u* ist die Kraft, bei der Beweglichkeit in einer Richtung eintritt, und die obere Grenze *o* ist die Kraft, bei der Beweglichkeit in drei Richtungen eintritt. Wenn man ferner annimmt, daß, wenn die Reibungen sich wenig unterscheiden, dasselbe auch betreffs der Dehnungen gelten wird, so könnte man erwarten, daß, je mehr sich $\frac{o}{u}$ dem Werte 3 nähert, der Einfluß der Orientierung der Lamellen auf den Elastizitätsmodul schwinden wird. Aus der obenstehenden Tabelle ist zu ersehen, daß dieser Zusammenhang zu bestehen scheint.

Daß sich der Elastizitätsmodul des Eisens mit dem Bearbeitungsgrade nicht merklich ändert, hat neuerdings P. Goerens[1] be-

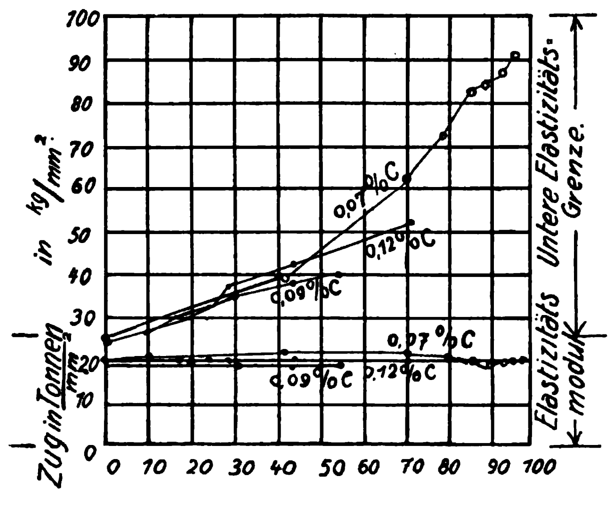


Fig. 54.

stätigt. In Fig. 54 ist die untere Elastizitätsgrenze von Eisenstäben, ermittelt aus den Zug-Dehnungsdiagrammen, in Abhängigkeit vom prozentischen Bearbeitungsgrade (S. 87) dargestellt. Während die untere Elastizitätsgrenze stark ansteigt, bleibt der Elastizitätsmodul fast unverändert. Die den Kurven beigeschriebenen Zahlen geben den Kohlenstoffgehalt im Flußeisen an.

---

[1] *Journ. of the Iron and Steel Inst.* **8**, 320 (1911).

12. Die Abhängigkeit technischer Festigkeitseigenschaften von der Temperatur.

Mit steigender Temperatur nimmt die Zugfestigkeit von Metallen zuerst langsam, dann aber schnell ab, so daß im rotglühenden Zustande die meisten metallischen Körper nur eine sehr geringe Zugfestigkeit haben. Eine bemerkenswerte Ausnahme bilden gewisse Legierungen des Kobalts mit Cr, Mo und W, welche bei Rotglut noch eine Zugfestigkeit von der Größe besitzen, wie sie den Stählen bei gewöhnlicher Temperatur zukommt. (Vgl. S. 299 die Kobalt-Chrom-Legierungen.)

Bei Metallen, in denen mit steigender Temperatur keine Umwandlungen eintreten, ist die Abnahme der Zugfestigkeit bei steigender Temperatur viel regelmäßiger, als bei den Metallen mit polymorphen Umwandlungen.

M. Rudeloff[1] bestimmte bei verschiedenen Temperaturen den Zug, bei dem sich Kupferstäbe bei fast konstantem Zuge stark verlängerten (die Streckgrenze). Bei ausgeglühten Kupferstäben nimmt die Streckgrenze von 500—600 kg/qcm bei 20° bis 300—500 kg/qcm bei 400° nur langsam ab. Dagegen ist bei hartgezogenen Kupferstäben diese Abnahme eine sehr bedeutende. Die Streckgrenze sinkt von 3200 kg/qcm bei 20° auf 2400 kg/qcm bei 200° und auf 300 kg/qcm bei 400°. Bei 400—500° verschwindet im hartgezogenen Kupfer der große Unterschied in den Streckgrenzen des ausgeglühten und hartgezogenen Kupfers.

Wenn die Abnahme der Zugfestigkeit und das Sinken der Streckgrenze mit steigender Temperatur regelmäßig erfolgt, wie beim ausgeglühten Kupfer, so nimmt offenbar die zur Erzeugung von Gleitebenen notwendige Kraft mit der Temperatur regelmäßig ab. Die Dehnung an der Streckgrenze hängt von der Zahl der Gleitflächen ab. Wenn also die Dehnung an der Streckgrenze mit wachsender Temperatur zunimmt, so darf man annehmen, daß die Fähigkeit, Gleitebenen zu bilden (vgl. S. 59), mit steigender Temperatur zunimmt.

Daß die Streckgrenze eines durch Recken „hart" gewordenen Metalls mit steigender Temperatur auf die des ausgeglühten „weichen" sinkt, ist offenbar auf den Vorgang der Rekristallisation

[1] M. Rudeloff, *Mitt. d. techn. Versuchsanstalten zu Berlin*, **11**, Heft 6, 292 (1893).

zurückzuführen, durch den in dem Temperaturintervall der Abnahme der Streckgrenze das „harte" Metall „weicher" wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit des Eisens ist in mehrfacher Beziehung eine abnorme. Nach A. Martens[1] wird die maximale Zugfestigkeit pro Querschnitt-Einheit durch die Kurve 1, Fig. 55, dargestellt. Das Minimum der Zugfestigkeit bei 20° und das Maximum bei 220° sind für das α-Fe charakteristisch. Bei höheren Temperaturen treten dann noch andere Abnormitäten in der Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit des Fe auf, die offenbar mit der Umwandlung des α- in das β-Fe und der des β-Fe in das γ-Fe verknüpft sind. In Fig. 56 ist die maximale

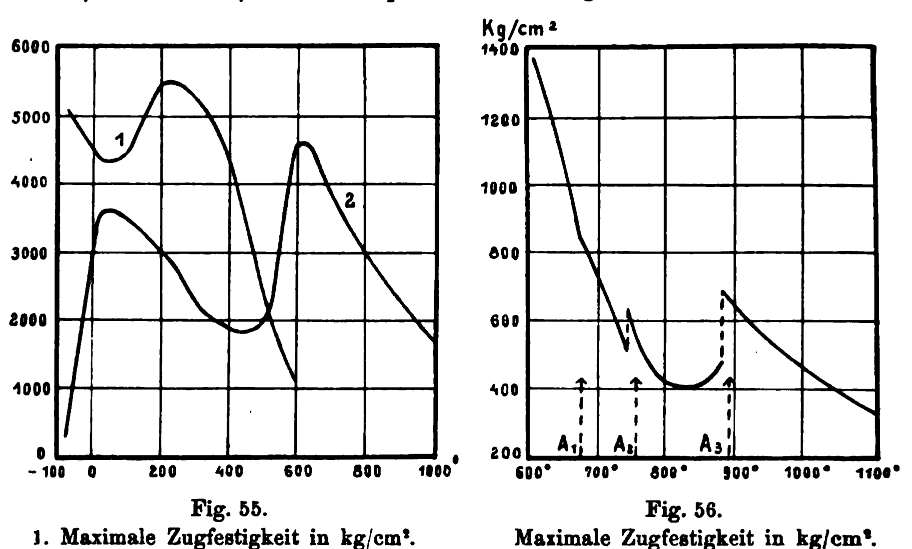


Fig. 55.
1. Maximale Zugfestigkeit in kg/cm².
2. Maximale Schlagarbeit in kgm/cm².

Fig. 56.
Maximale Zugfestigkeit in kg/cm².

Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 600 und 1100° nach den Messungen von W. Rosenhain und J. Humfrey[2] dargestellt. Bei den Umwandlungspunkten A_2 und A_3 darf man zwanglos diskontinuierliche Änderungen der maximalen Zugfestigkeit annehmen. Es ändert sich also mit der Beschaffenheit der Kristallite des Eisens auch die maximale Zugfestigkeit des Eisens diskontinuierlich.

Mit der Art der Beanspruchung des Materials ändert sich die Temperaturabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften ganz außer-

[1] A. Martens, *ebenda*, 8, Heft 4, S. 189, Fig. 14 (1890).
[2] *Journ. of the Iron and Steel Institute*, 219 (1913).

ordentlich. Bei einer schnell und einer langsam wirkenden Beanspruchung können sich die Festigkeitseigenschaften betreffs ihrer Temperaturabhängigkeit sehr wesentlich unterscheiden.

Als Maß einer schnell wirkenden, momentanen Beanspruchung dient die Messung der Schlagarbeit (Charpys Probe), welche den Bruch eines eingekerbten Probestückes hervorruft.

Multipliziert man das Hammergewicht mit der Differenz der Fallhöhe und der Steighöhe beim Rückschlag des Hammers und reduziert das Produkt auf die Einheit des Querschnitts an der Bruchstelle, so gibt dieser Wert die spezifische Schlagarbeit, ein Maß der momentanen Beanspruchung des Probestückes beim Hammerschlag.

In Fig. 55 stellt die Kurve 2 für weiches Flußeisen mit 0.1 % C die Abhängigkeit der spezifischen Schlagarbeit von der Temperatur nach Goerens und Hartel[1] und die Kurve 1 die der maximalen Zugfestigkeit nach A. Martens bei langsam gesteigerter Belastung dar. Die spezifische Schlagarbeit nimmt mit sinkender Temperatur von 20° an schnell ab. Das Eisen wird gegenüber der Wirkung des Schlages spröde. Seine Zugfestigkeit bei langsamer Belastung wächst dagegen mit abnehmender Temperatur. Auch bei der Erwärmung von 20° an nimmt die Schlagarbeit mit wachsender Temperatur ab, während die Zugfestigkeit wächst. Während aber von 250° an die Zugfestigkeit mit wachsender Temperatur bis 750° stark abnimmt, wächst die Schlagarbeit von 420° an recht erheblich bis etwa 600°, um dann erst stark abzunehmen. Ein Einfluß der polymorphen Umwandlungen des Eisens auf die Schlagarbeit, der bei der maximalen Zugfestigkeit deutlich hervortritt (Fig. 56), ist nicht zu konstatieren (Fig. 55, Kurve 2).

Die Verschiedenheit des Verhaltens des weichen Flußeisens gegenüber plötzlicher und langsam anwachsender Beanspruchung ist auf die Verschiedenheit der Gleitebenenbildung in den Kristalliten bei verschiedener Geschwindigkeit des Ansteigens der beanspruchenden Kräfte zurückzuführen. Wäre die Bildung der Gleitebenen ein sehr schnell verlaufender Prozeß, so sollten die Kurven der Zugfestigkeit, 1, und der Schlagarbeit, 2, einander parallel verlaufen. Bei Temperaturen, bei denen die Schlagarbeit besonders klein ist, reicht die Zeit während der Schlagwirkung nicht hin, um die Bildung von Gleitebenen zu bewirken. Daher ist hier

[1] Goerens u. Hartel, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 81, 130 (1913).

das Material gegenüber plötzlich wachsender Beanspruchung wenig fest, spröde, obwohl seine Dehnung und seine maximale Zugfestigkeit bei der Wirkung langsam steigender Kräfte erheblich sind.

Die Abnahme der Schlagarbeit mit sinkender Temperatur ist wahrscheinlich eine allgemeine Erscheinung, weil die Geschwindigkeit der Gleitebenenbildung wahrscheinlich bei tiefen Temperaturen klein wird. Das Minimum der Schlagarbeit bei 450° ist aber eine dem Eisen eigentümliche Erscheinung, welche wohl darauf zurückgeführt werden kann, daß zwischen 350 und 500°, in welchem Temperaturintervall die frischen Bruchflächen des Eisens blau bis grau anlaufen, die Ausbildung von Gleitebenen längere Zeit braucht, als bei tieferen und höheren Temperaturen.

13. Die Volumänderungen eines Kristallkonglomerats bei seiner Deformation.

Die aus Schmelzen entstandenen Konglomerate reiner Metalle und die Konglomerate aus einer Reihe von Mischkristallen bestehen aus dicht aneinanderliegenden polyedrischen Körnern. Die Ebenen, in denen sich die Polyeder berühren, sind aber keine kristallographisch orientierten Kristallflächen, sondern die geometrischen Orte, in denen sich die von ihren Kristallisationszentren aus gewachsenen Kristalle getroffen haben. Daher haben die Polyederflächen keine bestimmte Orientierung zu den Flächen der ursprünglichen Kristalle.

Da bei der Kristallisation metallischer Schmelzen in der Regel eine Kontraktion eintritt, so ist die Raumerfüllung durch die Polyeder nicht vollkommen; zwischen denselben verbleiben Lücken. Infolgedessen werden die Metalle durch schwaches Hämmern usw. zuerst dichter, weil sich die bei der Kristallisation entstandenen Lücken schließen. Durch stärkere, dauernde Deformationen des Metallstückes können drei Arten neuer Lücken entstehen.

1. können durch Verschiebung der Teile von Kristalliten Lücken zwischen den Polyedern entstehen.

2. können in den Polyedern selbst hohle Kanäle entstehen. Durch Verschiebung eines Polyederteiles gegen einen anderen entsteht bei der einfachen Schiebung im Innern des Polyeders selbst ein Kanal mit dem Querschnitt eines Polygons. Eine solche Kanalbildung kann man bei der Überanspruchung durchsichtiger Kristalle leicht beobachten, und G. Rose[1], der Entdecker dieser Kanäle,

[1] *Abhandl. d. Kgl. Akad. d. Wiss. Berlin*, 1868, S. 57.

hat die Entstehung und Orientierung der hohlen Kanäle, die sich bei Überanspruchung von Kalkspatkristallen in so großer Menge bilden können, daß der Kristall durch die Kanäle getrübt wird, genauer beschrieben. Fig. 57 gibt eine Zeichnung G. Roses, die den Verlauf der Hohlkanäle (schwarz ausgefüllt) im Kalkspatrhomboeder darstellt. Die Querschnitte dieser Hohlkanäle sind in der Regel ungleichseitige Vierecke.

3. kann durch Bildung einer Gleitfläche, gleichgültig, ob auf der Gleitfläche eine einfache Schiebung oder Translation stattfindet, eine Lockerung des Zusammenhanges und mit dieser eine Verminderung der Dichte eintreten.

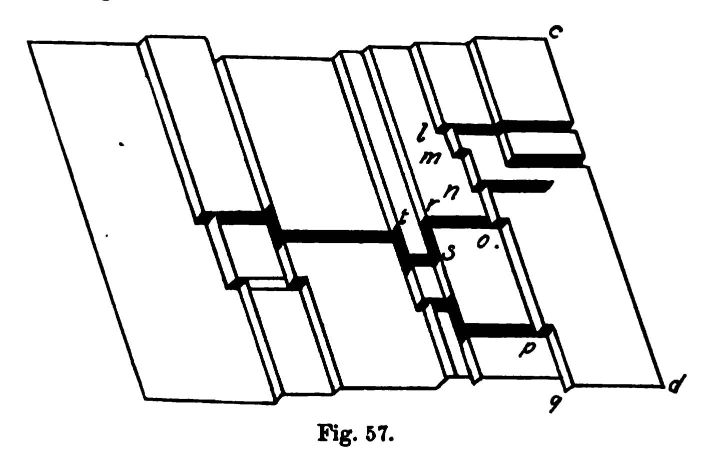


Fig. 57.

Die Dichte eines metallischen Gußstückes wird also von seiner Deformation in folgender Weise abhängen. Bei geringer Deformation, schwachem Walzen, Hämmern usw. wird die Dichte erst wachsen, weil sich Lücken zwischen den Kristalliten schließen. Bei stärkerer Deformation wird eine maximale Dichte erreicht werden können, bei der die Zahl der sich schließenden Hohlräume gleich ist der Zahl der sich neu bildenden. Schließlich wird bei noch stärkeren Deformationen, wenn die Zahl der neu gebildeten Hohlräume die der sich schließenden zu überwiegen anfängt, die Dichte abnehmen können.

Bringt man das stark deformierte Metallstück, z. B. einen Draht, in das Temperaturgebiet, in dem die doppelte Oberflächenspannung die Festigkeit der durch Gleitflächenbildung entstandenen Lamellen überwiegt, so werden die Lamellen sich miteinander verschweißen, und auch ein Teil der übrigen Hohlräume wird sich schließen;

man hat also ein Anwachsen der Dichte zu erwarten. Man versteht von diesem Standpunkt die Wirkung des so wichtigen Kunstgriffs, beim Ziehen und Walzen usw. das Material nach einer gewissen Reihe von Deformationen durch Glühen wieder weich zu machen. Diese Operation wirkt lückenschließend und daher der Rißbildung vorbeugend.

Georg Kahlbaum hat mit seinem Mitarbeiter Sturm[1] eine äußerst sorgfältige Arbeit über die Änderung der Dichte bei der Herstellung von Drähten ausgeführt, deren Hauptresultate hier kurz anzuführen sind:

Tabelle 14.

	Dichte 1	Dichte 2	Dichte 3
3 Platinzylinder	21.2137	21.3060	21.4144
	erhebliche Zunahme		
zu Stäbchen geschmiedet und gewalzt	21.4314	21.4194	21.4144
	Abnahme und Zunahme		
zu Draht von 1 mm kalt gezogen	21.4136	21.4226	21.4233
	merkliche Zunahme		
3 Minuten geglüht	21.4314	21.4323	21.4324
		Abnahme	
zu Draht von 0.7 mm kalt gezogen	21.4181	21.4157	—
		Zunahme	
3 Minuten geglüht	21.4314	21.4315	21.4332
		Abnahme	
zu Draht von 0.4 mm kalt gezogen	21.4142	21.4147	21.4134
		Zunahme	
3 Minuten weiß geglüht	21.4308	21.4310	21.4317

Die mittlere Differenz der Dichten des weichen, geglühten und des harten, kalt gezogenen Drahtes beträgt 0.0164 bei einem mittleren Fehler der Dichten von 0.0004. Die Deformation beim Drahtziehen, wobei der Durchmesser des Drahtes um 0.3 mm verkleinert wurde, bedingt also eine sicher nachgewiesene Dichteabnahme um 0.077 %.

Bei anderen Metallen fanden Kahlbaum und Sturm für weiche, genügend erwärmte und harte, kalt gezogene Drähte folgende mittlere Dichten, denen die beigeschriebenen prozentischen Differenzen entsprechen:

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **46**, 217 (1905).

Tabelle 15.

	weich	hart	Verkleinerung d. Dichte durch die Bearbeitung in Prozenten
reines Platin	21.4403	21.4133	0.13
Platiniridium . . .	21.4938	21.4766	0.08
Gold	19.2601	19.2504	0.05
Aluminiumdraht . .	2.7030	2.6995	0.13
Aluminiumblech. . .	2.7127	2.7107	0.07
Cadmium	8.6434	8.6379	0.06
Nickel	8.8439	8.7599	0.95
Klavierdraht	7.7970	7.7772	0.25
Silber	10.4475	10.4410	0.06
Kupfer	8.8317	8.8313	0.00
Zinn	7.2831	7.2827	0.00

P. Goerens[1] hat kohlenstoffarmes Flußeisen mit einem Bearbeitungsgrade von 85 % auf verschiedene Temperaturen erhitzt und die hierbei eintretende Zunahme der Dichte bestimmt. Aus Fig. 58 ist zu ersehen, daß die Dichte zuerst langsam mit der Er-

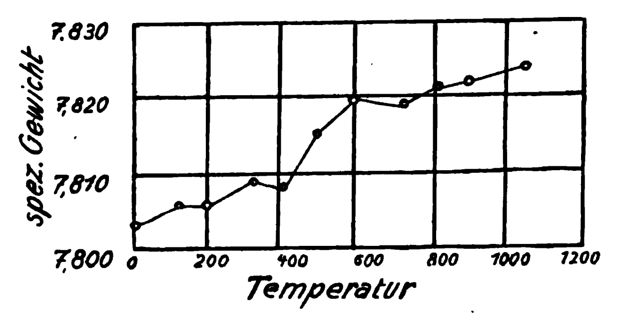


Fig. 58.

hitzungstemperatur wächst, dann bei 500° schnell und später wieder langsamer. Das schnelle Wachsen bei 500° ist darauf zurückzuführen, daß sich bei dieser Temperatur etwa die Hälfte der Kanäle im Eisen schließen. Die Gesamtzunahme der Dichte nach dem Glühen bei 1000° beträgt 0.23 % und stimmt mit der von Kahlbaum für Klavierdraht bestimmten Dichtezunahme gut überein.

Die prozentische Verkleinerung der Dichte durch die Deformation beim Drahtziehen ist bei verschiedenen Metallen sehr verschieden. Während sie beim Cu und Sn unter 0.01 % liegt, beträgt

[1] *Ferrum* 10, 232, Fig. 250 (1913).

sie beim Au, Ag und Cd schon 0.05 %, wächst beim Al und Pt auf 0.1 % und erreicht schließlich beim Fe und Ni die Werte von 0.25 und 0.95 %(?). Diese sehr erheblichen Unterschiede lassen sich wahrscheinlich darauf zurückführen, daß sich bei der Gleitung durch Translation keine hohlen Kanäle bilden, daß sich aber hohle Kanäle bilden, wenn bei der Gleitung Zwillingslamellen entstehen. Dementsprechend hätte man bei ausschließlicher Bildung von Translationsebenen im Metallkristalliten eine sehr geringe, kaum merkliche Dichteverkleinerung und bei vorherrschender Gleitung durch einfache Schiebungen eine größere Verminderung der Dichte zu erwarten. Nun hat O. Mügge[1] an den Kristallen Cu, Ag und Au nur Translationen beobachtet, während er am Fe einfache Schiebungen von abnorm hohem Betrage der Schiebung feststellte.

Wenn das Entstehen von Gleitflächen die Volumenvergrößerung der Metalle bei ihrer Deformation bedingt, so folgt hieraus, daß merkliche Volumenvergrößerung nur nach einer Gleitflächen erzeugenden Deformation eintreten kann. Hierzu ist es notwendig, daß am Konglomerat selbst scherende Kräfte angreifen. Die vorübergehende Wirkung eines hydrostatischen Druckes, der keine bleibenden Deformationen und daher auch keine Gleitflächen erzeugt, darf auch keine dauernden Volumenänderungen zur Folge haben. G. Kahlbaum[2] hat nach der Wirkung eines Druckes bis 12000 Atmosphären, der durch Rizinusöl den Metallstücken übermittelt wurde, Deformationen und dementsprechend Volumenvergrößerungen beobachtet, die im Vergleich zu den beim Drahtziehen beobachteten sehr geringfügig sind. Nun konnte gezeigt werden[3], daß Rizinusöl sich bei 15°, der Kahlbaumschen Versuchstemperatur, bei Überschreitung des Druckes von 4000 Atmosphären in eine neue Phase unter starker Volumenverkleinerung verwandelt; wahrscheinlich kristallisiert hierbei das Rizinusöl. Infolgedessen kann das Druckfeld in dem die Metalle umgebenden Rizinusöl nicht homogen gewesen sein, und daher traten bei den ersten Versuchen Kahlbaums an den Metallstücken bleibende Deformationen und ihre Folgeerscheinungen, geringfügige Volumenveränderungen, ein.

Daß ein homogenes hydrostatisches Druckfeld keinen Einfluß auf die Gestalt und das Volumen eines Metalles ausübt, auch wenn der Druck 10000 Atmosphären beträgt, darin sind die betreffen-

---

[1] *Neues Jahrb. f. Min.* 1899, II, S. 55.

[2] L. c.

[3] *Kristallisieren und Schmelzen* S. 264.

den Beobachter G. Kahlbaum, W. Spring und J. Johnston und Adams einig, und man darf hinzufügen, daß ein hydrostatischer Druck auch keinen Einfluß auf die untere Elastizitätsgrenze der Metalle ausübt.[1] Nimmt man aber an, daß die Volumenvergrößerung der Metalle die Folge der Bildung einer neuen Phase ist, so steht man vor zwei Fragen, welche die Verfechter dieser Annahme nicht befriedigend beantworten können. Warum wirkt ein hydrostatischer Druck anders als ein inhomogenes Druckfeld und warum bilden sich in einem inhomogenen Druckfelde nicht die Phasen kleineren Volumens an den Stellen höheren Drucks, was die Thermodynamik bei Überschreitung von Gleichgewichtskurven erwarten läßt?

Das Wismut mit seiner abnormen Volumenänderung beim Schmelzen, die ein abnormes Zustandsdiagramm dieses Metalles bedingen wird, hat das Interesse derjenigen, welche die Änderung der Eigenschaften der Metalle nach dauernden Deformationen auf die Bildung neuer Phasen zurückzuführen suchen, besonders gefesselt, weil man hoffte, im Verhalten dieses Metalles eine Stütze für die Annahme neuer Phasen zu finden.

W. Spring[2] fand, daß die Dichte von Drähten aus Pb, Sn, Cd und Ag sich beim Anlassen vergrößert, daß sich aber die Dichte eines Bi-Drahtes beim Anlassen vermindert. In diesem abnormen Verhalten des Bi-Drahtes erblickte Spring folgerichtig eine Stütze seiner Annahme, daß beim Fließen der Metalle eine vorübergehende Schmelzung stattfindet, nach der ein Teil des Metalles im amorphen Zustande verbleiben soll. J. Johnston und S. H. Adams[3] haben aber kürzlich erwiesen, daß die das Bi betreffende Angabe Springs nicht zutrifft. Gespritzter Bi-Draht vermindert beim Anlassen wie die anderen Metalle seine Dichte, und zwar um 0.8 %.

Auch Johnston und Adams suchen wie Beilby[4] und dessen Vorgänger die Volumenvergrößerung bei der Deformation des Bi auf die Bildung einer neuen Phase zurückzuführen. Sie nehmen an, daß beim Spritzen des Bi-Drahtes eine Umwandlungskurve des Bi überschritten wird, und daß sich hierbei eine neue Phase analog dem Eise III[5] gebildet hat. Obwohl eine solche Umwandlungskurve

---

[1] O. Faust u. G. Tammann, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **75**, 108 (1910).
[2] *Bull. Acad. Roy. Belg.* (3) **6**, 537 (1883).
[3] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **76**, 274 (1912).
[4] *Phil. Mag.* [8] **6**, 261 (1904).
[5] Kristallisieren u. Schmelzen S. 315.

wahrscheinlich beim Bi existieren wird, so ist doch nicht der Nachweis erbracht, daß bei der Herstellung des Bi-Drahtes diese Umwandlungskurve überschritten wurde. Ferner haben aber Johnston und Adams übersehen, daß aus thermodynamischen Gründen die bei hohen Drucken stabilere Bi-Phase notwendigerweise ein kleineres Volumen haben müßte als das bekannte kristallisierte Bi. Es wäre also, wenn man sich auf den Standpunkt von Johnston und Adams stellen würde, nicht eine Volumenverkleinerung, sondern eine Volumenvergrößerung des gespritzten Bi-Drahtes beim Anlassen zu erwarten.

Man darf eben heutzutage nicht mehr nach freier Willkür die Entstehung neuer Phasen annehmen. Im speziellen Falle kommt man durch solche Annahmen mit der Gleichgewichtslehre in dreifachen Konflikt: 1. nimmt man Phasenänderungen in Zustandsgebieten an, in denen erfahrungsgemäß keine eintreten; 2. kommt man durchweg zum entgegengesetzten Vorzeichen der beobachteten Volumenänderung und 3. ist man durch Annahme von Phasenänderungen noch lange nicht imstande, den Unterschied in der Wirkung eines hydrostatischen und eines nicht homogenen Druckfeldes zu erklären.

Die Annahme, daß beim Fließen eines Kristallkonglomerats die Raumgitter der Kristalle in Unordnung kommen, hat auf den ersten Blick für einen, der die Art und Weise, in der sich dauernde Deformationen an Kristallen vollziehen, nicht kennt, etwas Bestechendes, sie widerspricht aber, wie wir sahen, den Erfahrungen auf diesem Gebiet.

Eine dritte Hypothese zur Erklärung der Eigenschaftsänderungen bei der Bearbeitung der Metalle ist von A. Smits[1] aufgestellt worden; wie weit und auf welche Eigenschaftsänderungen diese Hypothese angewandt werden soll, ist vom Autor bisher nicht näher bezeichnet worden.

Nach Smits ändern sich die Eigenschaften der Metalle bei Deformationen deshalb, weil ihre Molekularkonzentration sich durch den Druck ändert. Warum bei der Entlastung des Metalls die ursprüngliche Konzentration sich nicht wieder herstellt, ist nicht einzusehen. Aber auch abgesehen von dieser Schwierigkeit bleibt noch der Unterschied in der Wirkung eines hydrostatischen Druckes ohne

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **76**, 421 (1911).

Deformation und eines von einer Deformation begleiteten Druckes zu erklären.

Wenn für die Strukturelemente der Metalle im natürlichen, „weichen" Zustande und im verfestigten „harten" Zustande mit Sicherheit ein Unterschied in ihren Eigenschaften erwiesen werden könnte, so würde man diese Unterschiede unter Umständen auf eine Verschiedenheit in der Molekularkonzentration der Strukturelemente des „weichen" und „harten" Materials zurückführen können. Man wäre aber erst dann berechtigt, einen Unterschied der inneren Zusammensetzung anzunehmen, wenn dieser Nachweis erbracht worden wäre.

14. Die Härte der Strukturelemente ändert sich bei Deformationen nicht merklich.[1]

Versucht man, mit einem verfestigten Stück Kupfer die polierte Fläche von ausgeglühtem Kupfer zu ritzen, so erhält man deutlichere Ritzlinien, als beim umgekehrten Versuch. Dasselbe ergibt sich auch für Nickel, Cadmium und Zink. Auch bei diesen Metallen sind die Ritzlinien des verfestigten Metalles auf dem ursprünglichen deutlicher, als die Ritzlinien des ursprünglichen „weichen" Metalles auf dem verfestigten. Es scheint also der einfache Ritzversuch die Vergrößerung der Härte bei der Verfestigung zu bestätigen. Doch ist es immerhin auffallend, daß die Unterschiede in der Härte besonders bei den beiden Kupferproben nicht so groß sind, daß nicht auch das „weiche" Stück das „härtere" ritzte. Da aber die Härte eine vektorielle Eigenschaft ist, so kann man diesen Versuch als einen sicheren Beweis verschiedener Härte der beiden Kupferstücke nicht ohne weiteres gelten lassen. Im verfestigten Kupfer werden an der Stelle, mit der geritzt wird, ungleich mehr Kristallite liegen, als beim ausgeglühten Kupfer, folglich wird auch die Wahrscheinlichkeit, daß beim verfestigten Kupfer einer oder einige Kristallite zur Ritzfläche in der Richtung ihrer maximalen Härte liegen, viel größer sein, als beim ausgeglühten Kupfer. Es war deshalb von Interesse, eine andere Härteprobe heranzuziehen, bei der diese Verhältnisse keine Rolle spielen. Eine solche Probe ist die Sklerometerprobe, bei der mit einer harten, konstant belasteten Stahlnadel Striche auf einer glatten, gleichmäßig bewegten

[1] O. Faust u. G. Tammann, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **75**, 108 (1910).

Ebene des zu prüfenden Materials gemacht werden. Je breiter der Strich ausfällt, um so weicher ist das Material. Wählt man die Spitze so, daß die Striche schmäler ausfallen als der mittlere Durchmesser der Kristallite, so hat man in diesem Verfahren offenbar eine Methode, die sich zur Entscheidung der Frage nach der Änderung der Härte der einzelnen Kristallite bei Verfestigung des Materials eignet. In Tabelle 16 sind die Resultate der Messung der Strichbreiten auf den polierten Flächen einiger Metalle im „harten" und „weichen" Zustande angegeben. Ein Unterschied in den Strichbreiten „harter" und „weicher" Metalle läßt sich also nicht feststellen. Auch an der Farbe „harter" und „weicher" Metalle sind keinerlei Unterschiede zu bemerken. Auch sonst sind für die Eigenschaften des Strukturelements „harter" und „weicher" Metalle bisher keine Unterschiede nachgewiesen worden. Sollten aber in einem speziellen Falle solche Unterschiede aufgefunden werden, so würde die nähere Untersuchung des speziellen Falles lehren, ob die Annahme eines Unterschiedes der inneren Zusammensetzung zulässig ist oder nicht.

Tabelle 16.

Metall	Zustand	Strichbreite bei Belastung von 10 g	17 g	Mittlerer Querschnitt der Kristallite
Kupfer .	„weich"	0.014—0.016 mm	0.022—0.027 mm	0.012 qmm
Kupfer .	„hart"	0.016 „	0.022—0.027 „	0.001 „
Zink . .	„weich"	0.016—0.019 „	0.017—0.026 „	0.016 —0.02 „
Zink . .	„hart"	0.014—0.019 „	0.019—0.024 „	0.005 —0.01 „
Cadmium	„weich"	0.022—0.027 „	0.030—0.043 „	0.003 —0.01 „
Cadmium	„hart"	0.022—0.027 „	0.0038 „	0.0001—0.002 „

15. Die Änderung des Energieinhaltes bei der Verfestigung.

Da zur Bildung einer Gleitfläche, auf der eine Lockerung des molekularen Zusammenhanges im Kristall stattfindet, Arbeit verbraucht wird, so wird der Energieinhalt eines bearbeiteten Metallstückes um so größer sein, je mehr Gleitflächen dasselbe enthält. Für die zur Bildung der Gleitflächen verbrauchte Arbeit kann ein oberer Grenzwert abgeleitet werden. Setzt man die Spannung an einer Gleitfläche gleich $2\alpha_1$ und den Flächeninhalt der Gleitebenen in der Volumeneinheit des Konglomerats gleich Σg, so würde, wenn E das Wärmeäquivalent der Arbeit bedeutet, $\frac{2\alpha_1 \Sigma g}{E}$ die Vergröße-

rung des Energieinhaltes in Kalorien pro Volumeneinheit des Materials angeben.

Die Vermehrung des Energieinhaltes bei der Verarbeitung eines Metalles zu dünnster Metallfolie kann man angeben, wenn die kontrahierende Kraft, unter deren Wirkung das Blattmetall bei Temperaturerhöhung schrumpft, bekannt ist.

1 ccm Ag zu einer Lamelle von 0.19 μ Dicke gestreckt, ergibt ein Blatt vom Flächeninhalt 53000 qcm. Nach H. Schottky (S. 77) ist bei 300° die kontrahierende Kraft, unter deren Wirkung ein Silberblatt von 0.19 μ Dicke schrumpft, gleich $\frac{10\text{ g}}{1\text{ cm Breite}}$. Die Arbeit der Schrumpfung ist also gleich

$$\frac{53000 \cdot 10}{42400} = 12{,}5 \text{ cal.}$$

Der Wärmeinhalt eines Silberwürfels von 1 ccm Inhalt würde bei 300° etwa 310 cal betragen. Der Energieinhalt von 1 ccm oder 10.4 g Ag in Form von Blattsilber würde also bei 300° um 4 % größer sein, als der des kompakten Silbers.

Bei dem Gleiten eines Metalles auf seinen Gleitflächen wird während der Deformation eine erhebliche Reibungswärme entwickelt. Die Deformationsarbeit, gemessen in Kalorien, minus der kalorimetrisch gemessenen Wärmemenge, muß gleich sein der Gleitflächenenergie in Kalorien. Dieser Energiebetrag bleibt bei der Deformation im Material als latente Wärme stecken.

An Probestücken aus möglichst reinem Kruppschen Eisen sind solche Messungen von H. Hort[1] ausgeführt worden. Die latent werdende Energie (Gleitflächenenergie) ergab sich für verschiedene Stäbe zu 5—15 % der aufgewandten mechanischen Arbeit. Die Eisenstäbe wurden in einer Zerreißmaschine stark gedehnt und hierbei das Zugdehnungsdiagramm des Stabes aufgenommen. Aus diesen Diagrammen läßt sich die Arbeit in kg·cm leicht ableiten, da der Flächeninhalt zwischen der Ebene der Zug-Dehnungskurve und der Achse der Dehnungen (Fig. 30) die Arbeit in kg·cm angibt. Die bei der Dehnung entwickelte Wärme wurde in einem Kalorimeter gemessen, das um das sich dehnende Stück des Stabes gebaut war.

Dafür, daß die bei der Streckung der Stäbe latent werdende Energie nicht als Umwandlungswärme in eine unbekannte Phase

[1] *Mitteilungen über Forschungsarbeiten.* Herausgegeben vom Verein Deutscher Ingenieure. Heft 41 (1907).

des Eisens, wie Hort sie auffaßt, sondern als Gleitflächenenergie aufzufassen ist, spricht folgender Befund von Hort. Die latent werdende Energiemenge ist direkt proportional der Verfestigung des Eisens, der Zunahme der Elastizitätsgrenze σ_e pro Einheit der Dehnung.

Wenn bei gleicher Dehnung des Stabes die Verfestigung desselben stark anwächst, so ist, wie die mikroskopische Untersuchung an anderen Materialien gelehrt hat, die Zahl der gebildeten Gleitflächen proportional der Verfestigung. Aus dem Resultat von Hort ergibt sich, daß die latente Wärme proportional der Anzahl von Gleitflächen in den Stäben ist. Aus den Resultaten von Hort folgt also, daß die von ihm bestimmte latente Wärme die Gleitflächenenergie ist. Dieselbe schwankte bei verschiedenen Versuchen zwischen 0.017 bis 0.091 g-cal pro 1 g Eisen. Der Wärmeinhalt von 1 g unbearbeitetem Eisen bei 20° würde etwa 29 cal betragen; durch starke Streckung bis zum Reißen würde der Energieinhalt nach Hort um 0.3 % wachsen können.

Der Energieinhalt eines bearbeiteten Metalles ist also größer, als der des unbearbeiteten Metalles, und zwar wächst der Energieinhalt mit der Zahl der im Metall erzeugten Gleitflächen. Dieselbe Wirkung wird die Verkleinerung der Kristallite des Metalles haben, die besonders stark im Eutektikum ist.

Da mit abnehmender Temperatur die latenten Wärmen immer abnehmen, so darf man in Analogie hiermit dasselbe auch für die latente Wärme der Gleitflächenenergie annehmen. Wenn aber das der Fall ist, so wird die spezifische Wärme des deformierten, Gleitflächen enthaltenden, Metalles größer sein als die des nicht deforformierten Metalles, und ebenso wird die spezifische Wärme eines Metalles in feiner Verteilung, in der es in dem Eutektikum auftritt, größer sein als die spezifische Wärme eines Metallkristalles von derselben Masse.

Aber diese Unterschiede können nur sehr gering sein, denn wenn der Unterschied im Energieinhalt eines bearbeiteten und eines nichtbearbeiteten Metalles beim absoluten Nullpunkt verschwinden sollte, was aber nicht wahrscheinlich ist, so würde für die spezifischen Wärmen ein Unterschied von höchstens $\Delta E \cdot \frac{\Delta T}{T}$ zu erwarten sein. ΔE bezeichnet den Unterschied im Energieinhalt, gemessen in cal., ΔT das Temperaturintervall, für das die mittlere spezifische Wärme bestimmt wurde, und T die absolute Temperatur

der oberen Grenze des Temperaturintervalls. Man hätte also für stark gestrecktes Eisen zwischen 20 und 100° eine spezifische Wärme zu erwarten, die nicht mehr als 0.07 % größer sein könnte als die des Eisens, das einer Kaltbearbeitung nicht unterworfen worden ist. Da aber die spezifischen Wärmen selten bis auf 0.3 % richtig bestimmt sind, so sind Angaben über die Differenz der spezifischen Wärmen von unbearbeitetem und kalt bearbeitetem Metall mit Vorsicht aufzunehmen. Neuerdings haben Chappel und Levin[1] diesbezügliche Differenzen, welche die Messungsfehler überschreiten, nicht feststellen können. Auch für das Eutektikum Bi—Cd in fein- und grobkörnigem Zustande konnten Levin und Schottky[2] nur eine Differenz finden, welche den Messungsfehler nicht überschritt.

16. Die Änderung des elektrischen Leitvermögens beim Drahtziehen.

Wir gehen von der Annahme aus, daß das Leitvermögen eines metallischen Kristalls eine vektorielle Eigenschaft ist, und stützen uns dabei auf die Erfahrungen am Wismut und Eisenglanz.

Matteucci[3] fand in einem Wismutkristall das Verhältnis der Leitfähigkeiten in den Richtungen senkrecht und parallel zur Spaltungsrichtung 1:1.16 und Bäckström[4] fand beim Eisenglanz einen noch größeren Unterschied senkrecht und parallel der γ-Achse, der mit sinkender Temperatur wuchs.

Außerdem ist bekannt, daß in Kristallen, welche die Elektrizität nicht leiten, die Wärmeleitfähigkeit recht erheblich von der Richtung abhängt. Da für die Metalle ein enger Zusammenhang zwischen dem Leitvermögen für Elektrizität und Wärme besteht, das Wiedemann-Franzsche Gesetz, so ist es sehr wahrscheinlich, daß in metallischen Kristallen das elektrische Leitvermögen von der Richtung abhängen wird. Die Messungen am Wismut und Eisenglanz bestätigen diese Erwartung.

Wenn aber das elektrische Leitvermögen von der Richtung im Kristall abhängt, so ist weiter zu erwarten, daß es sich ändern wird, wenn wir im Metall, das ja ein Konglomerat aus nichtorientierten Kristalliten darstellt, eine Orientierung der Kristallite bewirken können. Eine Orientierung könnte durch sehr langsame Kristallisation eines flüssigen Metallfadens in der auf S. 15 be-

[1] *Ferrum* 10, 271 (1913). [2] *Ferrum* 10, 193 (1913).
[3] *Ann. chim. phys.* (3) 43, 467 (1855).
[4] *Oefersrs. K. Vetensk. Akad. Förch.* 8, 533 (1888).

schriebenen Weise erzielt werden. Das Leitvermögen eines in dieser Weise hergestellten Kristallfadens müßte sich von dem eines gleichen Metallzylinders aus zueinander nicht orientierten Kristalliten unterscheiden und würde sich auf eine bestimmte Richtung, die der Orientierung des Kristallfadens, beziehen.

Man kann aber auch in einem Metallzylinder, der aus nichtorientierten Kristalliten besteht, durch eine passende Deformation eine teilweise Orientierung erzwingen, indem man den Zylinder zu Draht zieht. Hierbei entstehen durch Gleitflächenbildung in den Kristalliten Lamellen, die sich in der Richtung des Zuges verschieben, wodurch, wenn auch nicht eine vollständige, so doch eine teilweise Orientierung entsteht. Der Umorientierung beim Drahtziehen muß also eine Änderung im Leitvermögen entsprechen.

Diese Änderung kann leicht bestimmt werden, wenn man im Draht durch Erhitzen die ursprüngliche ungeordnete Anordnung der Kristallite wieder hervorruft.

Vergleicht man das Leitvermögen eines gezogenen „harten" Drahtes mit dem, das er im „weichen" Zustande nach Verlust seiner Fluidalstruktur durch Erhitzen besitzt, so findet man, daß das Leitvermögen durch Erhitzen, wenn nicht zu hoch erhitzt worden ist, immer zunimmt. Da beim Erhitzen die Dimensionen des Drahtes sich aber nicht merklich ändern, so folgt, daß das Leitvermögen senkrecht zum Gleitebenensystem kleinster Reibung größer ist als in anderen Richtungen, oder daß das Leitvermögen in der Richtung senkrecht zu den Lamellen des harten Drahtes größer ist als in der Zugrichtung.

Sohncke[1] nahm an, daß die Besetzung der Raumgitter mit Molekülen auf einer Spalt- oder Gleitebene dichter ist als in der Richtung parallel zur Spaltfläche. Dieser Annahme würde eine schwächere Molekularattraktion in der Richtung senkrecht zur Spaltebene als in anderen Richtungen entsprechen. Es würde also das Leitvermögen in der Richtung dichtester Molekularpackung am größten sein. Denkt man sich freie Elektronen zwischen den Molekülen ähnlich den Gasmolekülen in Bewegung, so würde man nicht in der Richtung senkrecht zur Gleitebene, sondern in der Richtung parallel derselben das bessere Leitvermögen zu erwarten haben.

Mit abnehmendem Querschnitt beim Ziehen eines Drahtes nimmt der Widerstand desselben zu. Diese Zunahme in Abhängig-

[1] *Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur.* Leipzig, Teubner 1879.

keit vom Drahtquerschnitt ist für Kupfer nach den Versuchen von Gewecke[1] und Addicks[2] in Fig. 59 dargestellt. Addicks, dessen

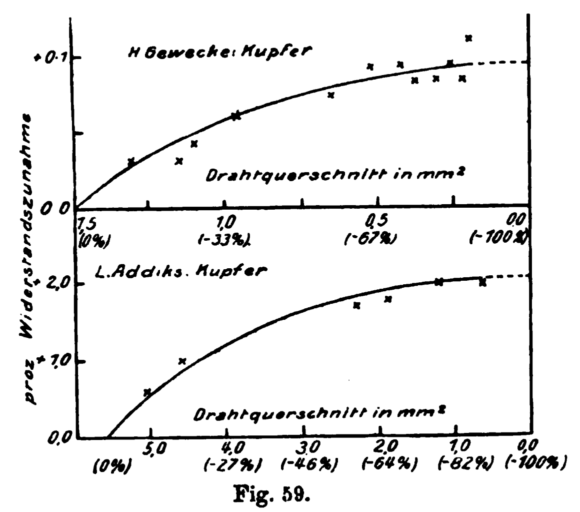


Fig. 59.

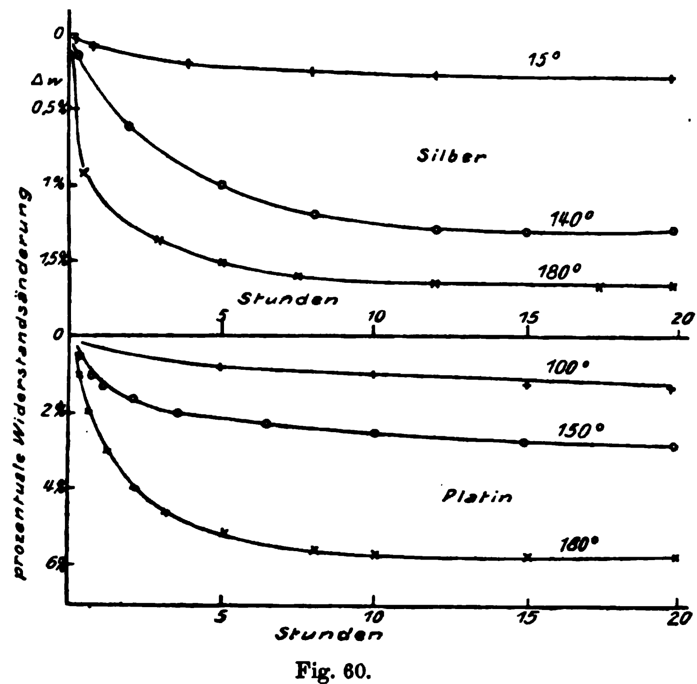


Fig. 60.

---

[1] Gewecke, Dissertation Darmstadt 1909.

[2] Addicks, *Am. Inst. of elektr. Eng.* New York, 20. Nov. 1903.

Drähte bedeutend größeren Querschnitt hatten, fand eine bedeutend größere Zunahme des Widerstandes, als Gewecke. In beiden Fällen nähert sich die Widerstandszunahme asymptotisch einem maximalen Werte. Nachdem sich der Querschnitt des Drahtes um etwa 65 % verringert hat, scheint in demselben die Umorientierung aufzuhören und die weitere Querschnittsverkleinerung nur durch ein Gleiten der Lamellen bedingt zu sein.

Die Abnahme des Widerstandes beim Erhitzen der „harten" Drähte erfolgt ganz ähnlich, wie die Abnahme der durch Zug- oder Druckdeformationen hervorgerufenen Erhöhung der unteren Elastizitätsgrenze. In Fig. 60 sind die diesbezüglichen Versuche von P. Cohn[1] wiedergegeben. Die prozentualen Widerstandsabnahmen sind anfangs groß und wachsen mit der Temperatur stark an. Bei 180° ist nach 10 Stunden ein fast konstanter Widerstandswert erreicht.

Erhitzt man einen „harten" Kupferdraht bestimmte Zeiten lang auf bestimmte Temperaturen, so erhält man nach F. Credner[2]

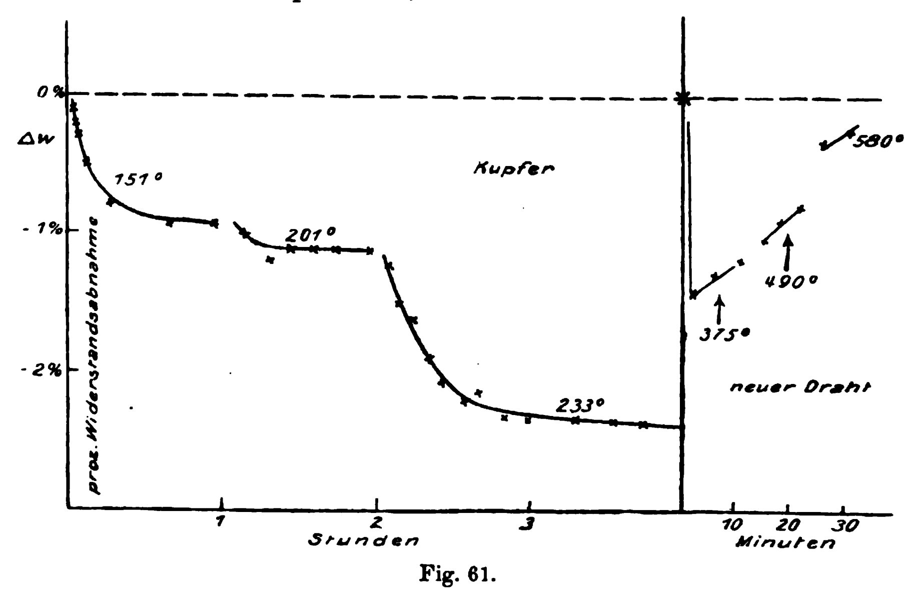


Fig. 61.

die in dem Diagramm Fig. 61 wiedergegebenen Änderungen des Widerstandes. Bei tieferen Temperaturen nimmt der Widerstand

[1] *Wied. Ann.* **41**, 71 (1890).
[2] F. Credner, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **82**, 457 (1913).

des „harten" Drahtes mit steigender Temperatur ab, beim Überschreiten einer gewissen Temperatur, die von der Natur des Metalles abhängt, wächst er aber wieder. Für Drähte aus Gold, Silber, Nickel und Eisen fand Credner ebenfalls nach Erreichung eines Minimums Widerstandszunahme bei höheren Temperaturen. Offenbar setzt bei höheren Temperaturen ein neuer Vorgang im Draht ein, der den Widerstand des Drahtes vergrößert.

Der die Widerstandsabnahme bedingende Vorgang besteht offenbar in einer Umorientierung der Lamellen des harten Drahtes. Die gerichtete Lamelle schrumpft infolge ihrer Oberflächenspannung zu einer Reihe ungeordneter Kristallite, wodurch der Widerstand abnimmt. Dann tritt bei höheren Temperaturen die grobe Rekristallisation ein, bei der sich Lücken zwischen den Kristalliten bilden. Infolge dieser Lückenbildung muß der Widerstand wieder

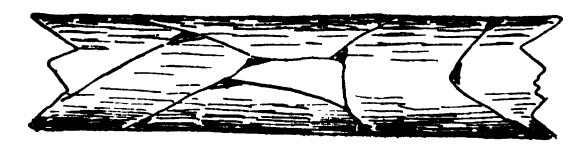


Fig. 62.

zunehmen. Diese Lückenbildung ist auch mikroskopisch zu beobachten. Besonders an den Stellen, an welchen drei Kristallite zusammentreffen, entstehen auf der Oberfläche des Drahtes Lücken, die sich ins Innere desselben fortsetzen. Je weiter die grobe Rekristallisation fortschreitet, um so breiter und tiefer werden dieselben. Fig. 62 gibt nach einer Zeichnung von F. Credner die Oberfläche eines auf 750° erhitzten Golddrahtes in 20facher Vergrößerung wieder. Nicht nur die Grenzen der einzelnen Kristallite sind fast alle als vertiefte Kanäle sichtbar, sondern an ihren Schnittpunkten haben sich Vertiefungen gebildet, die offenbar in den Draht selbst dringen.

Will man einem Draht durch Erhitzen den minimalen Widerstand geben, so muß man offenbar die Temperatur kennen, bei der sein Widerstand nach einer gewissen Zeit seinen minimalen Wert annimmt.

Erhitzt man einen „harten" Kupferdraht sukzessive auf immer höhere Temperaturen während de Zeit von 3 Minuten und bestimmt darauf seinen Widerstand im kalten Zustande, so ändert

sich der Widerstand eines Drahtes von 0.3 mm Durchmesser auf der Kurve 1 und der eines Drahtes mit dem Durchmesser 0.4 mm auf der Kurve 2 (Fig. 63).

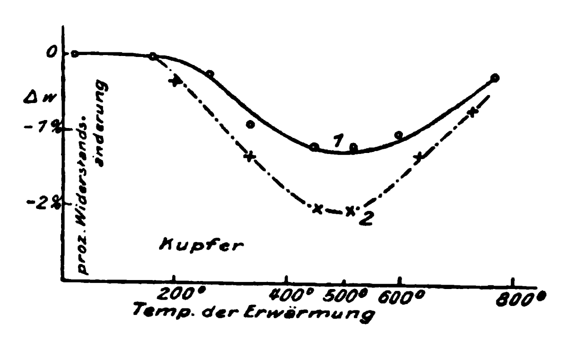


Fig. 63.

Für die von Credner untersuchten Drähte ergaben sich die in Tabelle 17 verzeichneten Temperaturen des minimalen Widerstandes nebst den gleichfalls angegebenen prozentischen Gesamtabnahmen des Widerstandes. Die Erhitzungsdauer betrug immer 3 Minuten.

Tabelle 17.

	Durchmesser des Drahtes	Temperatur des minimalen Widerstandes	Gesamtabnahme des Widerstandes in Prozenten	Temperatur des Beginns deutlicher Widerstandszunahme
Gold	0.23 mm	480°	2.3	600
	0.4	520	2.5	
Silber	0.23	520	4.0	600
	0.4	480	3.6	
Kupfer	0.3	450	1.2	800
	0.4	450	2.0	
Nickel	0.3	700	2.8	über 800
	0.5	700	2.6	
Eisen (Blumendraht)	0.2	600	1.1	600
	0.5	600	0.9	

Bei den Temperaturen des minimalen Widerstandes verschwindet die durch das Ziehen hervorgerufene Widerstandszunahme vollständig. Erhitzt man nämlich einen Draht zuerst auf die Temperatur des minimalen Widerstandes, verkleinert dann seinen Durchmesser durch Ziehen um etwa 75 % und erhitzt ihn wieder auf jene

Temperatur 3 Minuten lang, so unterscheiden sich die auf gleiche Querschnitte reduzierten Widerstände der beiden auf die Temperatur des minimalen Widerstandes erhitzten Drähte aus den Metallen der Tabelle 17 vor und nach dem Ziehen nur um 0.1—0.2 %. Man kann also leicht auf Grund der Tabelle 17 Drähte durch Erhitzen auf die Temperatur des minimalen Widerstandes in identische Zustände ihrer Struktur bringen.

Die Widerstandszunahme beim Ziehen von Drähten durch ein Locheisen kann also durch Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur vollkommen beseitigt werden. Dasselbe gilt aber nicht für die Widerstandszunahme, welche Drähte durch Biegen oder Tordieren erleiden. Da beim Tordieren oder Biegen eine Umorientierung im Draht nicht stattfindet, sondern sich Risse bilden, so ist zu erwarten, daß die Widerstandszunahme nach diesen Deformationen eine bleibende ist, da erfahrungsgemäß Risse beim Erhitzen sich nicht wieder schließen. Man kann also die Rißwirkung von der Wirkung der Umorientierung durch Erhitzen eines Drahtes auf die Temperatur seines minimalen Widerstandes leicht trennen, da die Rißwirkung eine bleibende ist, die sich noch während der groben Rekristallisation geltend macht, während die Wirkung der Umorientierung vollständig verschwindet.

Auch in der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von gezogenen und tordierten Drähten ist ein wesentlicher Unterschied zu erwarten. Für die Torsion ist, da sie nur Risse erzeugt, ein Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes nicht zu erwarten.

Dagegen sollten für gezogene „harte“ und ausgeglühte „weiche“ Drähte Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes auftreten, wenn die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in verschiedenen Richtungen des metallischen Kristalls sich in verschiedener Weise ändert. Bei Erwärmung eines harten Drahtes treten Widerstandsabnahmen schon bei 100°, ja sogar schon bei 50° ein. Um die Änderung des Widerstandes von harten und weichen Drähten mit der Temperatur zu bestimmen, führt man daher diese Messungen bei möglichst tiefen Temperaturen aus. Nimmt man einen harten und einen weichen Draht desselben Widerstandes bei 19.5° und kühlt die beiden Drähte auf —190° in flüssiger Luft ab, so nimmt der Widerstand des weichen Drahtes erheblich stärker ab, als der des harten. Nach Bestimmungen von F. Credner beträgt die auf den Widerstand des weichen Drahtes bezogene prozentische

Widerstandsdifferenz eines harten und weichen Drahtes, deren Widerstände bei 19.5° einander gleich waren, bei —190° für Gold 8.9, Silber 16.5, Kupfer 15.6 und Nickel 10.0%. Hieraus ist zu schließen, daß der Widerstand in der Richtung der Gleitfläche bei der Abkühlung erheblich langsamer abnimmt als in der Richtung senkrecht zur Gleitfläche. Diese Richtung, die des maximalen Leitvermögens, behält bei sinkender Temperatur diese Eigentümlichkeit, indem in ihr das Leitvermögen mit sinkender Temperatur am stärksten zunimmt. Wenn die Annahme von Sohncke (S. 118) zutrifft, so würde in der Richtung der kleinsten Molekularabstände das Leitvermögen bei sinkender Temperatur am schwächsten wachsen.

Bergmann[1] bestimmte den Widerstand gewalzter Metallplatten gegen Induktionsströme, erhitzte dann die Platten auf ca. 300° und wiederholte die Widerstandsbestimmung. Die von ihm gefundenen Widerstandsabnahmen der Platten stimmen mit den Widerstandsabnahmen der Drähte beim Ziehen gut überein, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 18.

	Widerstandsabnahme beim Erhitzen	
	gewalzter Platten	gezogener Drähte
Cu	2 %	3 %
Al	4.5	3.5
Zn	2	2
Neusilber	+ 0.1	− 0.2

In einer gewalzten Platte werden die Gleitflächen kleinster Reibung parallel der Walzrichtung liegen, daher werden die Induktionsströme, die in dieser Richtung fließen, einen größeren Widerstand finden, als wenn in den Platten durch Erhitzen die Fluidalstruktur zerstört worden ist. Da Walzen und Ziehen dieselben Strukturänderungen im Metall bedingen, so werden sie auch von gleichem Einfluß auf den Widerstand sein.

Außerdem ist aus dem fast gleichen Einfluß des Walzens und Ziehens auf den Widerstand zu schließen, daß die bei der Bildung von Gleitflächen eintretende Auflockerung des Molekulargefüges von keinem merklichen Einfluß auf den Widerstand sein kann. Denn die Zahl der Gleitflächen pro Volumeneinheit in der gewalzten Platte wird jedenfalls sehr erheblich kleiner sein als im gezogenen

[1] *Wied. Ann.* **36**, 783 (1889).

Draht; da aber die Wirkung auf den Widerstand bei beiden Deformationen dieselbe ist, so kann die Lockerung der Molekularanordnung durch Bildung von Gleitflächen keinen Einfluß auf den Widerstand ausüben.

Beansprucht man einen Draht durch Zug, ohne die untere Elastizitätsgrenze zu überschreiten, so nimmt der Widerstand sehr nahe um ebensoviel zu, als er bei der Wirkung eines hydrostatischen Druckes von derselben Größe abnimmt. Wächst aber die Größe des Zuges über die Elastizitätsgrenze, so bleiben dauernde Vergrößerungen des Widerstandes entsprechend der Deformation und der Änderung der Struktur zurück. Solche Änderungen sind aber bei der Wirkung eines hydrostatischen Druckes nie beobachtet worden. Infolgedessen dienen Widerstandsbestimmungen von Drähten zur Messung sehr hoher hydrostatischer Drucke.

Da ein hydrostatischer Druck dauernde Widerstandsänderungen nicht hervorruft, so darf man die beim Walzen und Drahtziehen beobachtete dauernde Widerstandszunahme auch nicht auf die Bildung einer neuen, schlechter leitenden Metallmodifikation zurückführen. Diese dauernden Vergrößerungen des Widerstandes sind an die durch die Deformation bewirkte Veränderung der Struktur, die Entstehung der Fluidalstruktur, gebunden. Sie haben ihren Grund darin, daß der Widerstand der bei Entstehung der Fluidalstruktur erzeugten Lamellen senkrecht zu den sie begrenzenden Gleitflächen kleiner ist, als in anderen Richtungen, und sie verschwinden beim Erhitzen in dem Maße, wie die Fluidalstruktur in die ungeordnete Kristallitenstruktur übergeht.

17. Elektrolytisch abgeschiedene Metalle.

Die Schmelzen nichtmetallischer Stoffe verlieren häufig bei schneller Abkühlung die Fähigkeit, in den anisotropen Zustand überzugehen. Allerdings kann das nur für Stoffe mit relativ kleiner Kernzahl und nicht zu großer linearer Kristallisationsgeschwindigkeit direkt erwiesen werden. Aber es ist recht wahrscheinlich, daß die Fähigkeit zu kristallisieren ganz allgemein bei Temperaturen, die hinreichend tief unter dem Schmelzpunkt liegen, bei nichtmetallischen Stoffen aufhört. Die Metalle nehmen aber in dieser Hinsicht eine Sonderstellung ein. Bei der Elektrolyse der Lösungen ihrer Salze in Wasser scheiden sie sich zum Teil in schönen Kri-

stallen (Silber), zum Teil in kristallinischen Massen aus, und zwar erfolgt diese Kristallisation nicht selten bei Temperaturen von mehr als 1000° unterhalb der Schmelzpunkte der Metalle. Bei relativ so tiefen Temperaturen würden nichtmetallische Stoffe aller Wahrscheinlichkeit nach sich als amorphe Massen ausscheiden. Bei den Metallen ist aber dieser Zustand kompakter Massen unbekannt. Ob fein verteilte Metalle isotrop oder anisotrop sind, läßt sich leider sehr schwer entscheiden, da die Methode des Impfens unterkühlter Schmelzen mit dem feinverteilten Metall in diesen Fällen in ihrer Ausführung sehr schwierig wird. Von einem Halbmetall hat Gore, der Entdecker des explosiven Antimons, die Angabe gemacht, daß es amorph sei; es wäre aber sehr wohl möglich, daß dieses $SbCl_3$ bzw. $SbBr_3$-haltige Antimon kristallinisch ist; jedenfalls scheint sich E. Cohen[1], der das explosive Antimon so eingehend untersucht hat, dafür entschieden zu haben, daß es kristallinisch ist, da er es als eine monotrope Form anspricht.

Kompakte, kristallinische Massen elektrolytisch ausgeschiedener Metalle werden sich ihrer Struktur nach von den aus Schmelzen erhaltenen Konglomeraten unterscheiden. Denn es ist sehr wahrscheinlich, daß sich die Kristallite in der Weise zur Kathode anordnen werden, daß die Richtung ihres besten Leitvermögens in die der Stromlinien fällt. Die Beobachtungen am Kupfer lehren in der Tat, daß das elektrolytische Kupfer aus Kristallfäden besteht, die an der von der Kathode abgewandten Seite keulenförmig verdickt sind, und die eingehendere Untersuchung durch O. Faust[2] und F. Credner[3] ergab, daß die Gleitebenen in diesen Kristallitenfäden mit der Wachstumsrichtung einen Winkel von 70° bilden.

Wäre die Gleitebene um 45° zur Wachstumsrichtung geneigt, so hätte man für das elektrolytische Kupfer bei Beanspruchung senkrecht oder parallel zu jener Richtung dieselbe untere Elastizitätsgrenze wie bei aus der Schmelze gebildetem Kupfer zu erwarten, da in diesem die ersten Gleitungen in den Kristalliten auftreten, deren Gleitebenen um 45° zur Druckrichtung geneigt sind; da dieser Winkel beim elektrolytischen Kupfer aber größer ist, so ist auch ein höherer Wert der unteren Elastizitätsgrenze zu erwarten, was die Beobachtung auch bestätigte; anstatt 205 kg pro qcm wurden 530 bis 680 kg pro qcm für die untere Elastizitätsgrenze gefunden.

---

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* 52, 161 (1905).
[2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 78, 208 (1912).
[3] *Zeitschr. f. phys. Chem.* 82, 457 (1913).

Hiermit steht auch der Befund von J. Bergmann[1] in Einklang, daß beim Erhitzen einer elektrolytisch hergestellten Kupferplatte der elektrische Widerstand erheblich stärker abnimmt, als bei einer gewalzten Kupferplatte. Beim Erhitzen tritt in beiden Platten die Bildung ungeordneter Kristallite ein, und da in der elektrolytisch hergestellten Platte der Grad der Orientierung der Platte ein höherer ist, als in der gewalzten, indem bei der elektrolytisch hergestellten die Richtung des größten Widerstandes für alle Kristallite in die des gemessenen Widerstandes fällt, so fand Bergmann für diese Platte nach dem Erhitzen eine Abnahme des Widerstandes von 4 %, für die gewalzte Platte eine Abnahme von nur 2 %.

Ganz ähnliche Verhältnisse betreffs der unteren Elastizitätsgrenze und der Widerstandsabnahme beim Erhitzen sind natürlich auch für andere elektrolytisch hergestellte Metalle zu erwarten. Die Unterschiede in den Eigenschaften von elektrolytisch hergestelltem und umgeschmolzenem Kupfer sind also nicht auf eine verschiedene Natur der beiden Kupferpräparate, sondern nur auf eine verschiedene Orientierung ihrer Kristallite zurückzuführen.

18. Die Änderung der elektromotorischen Wirksamkeit durch die Bearbeitung.

Auf den verschiedenen Begrenzungsebenen eines Kristalles, der mit einer anderen Phase im Gleichgewicht ist, haben der Dampfdruck und der Lösungsdruck bei derselben Temperatur denselben Wert. Auf einer Bruchfläche kann der Dampfdruck in verschiedenen Punkten verschieden sein; wenn das der Fall ist, so werden auf der Bruchfläche Ausheilungserscheinungen auftreten. Über den Verlauf der Kurven gleichen Dampfdruckes auf Bruchflächen und über das Vorzeichen der Differenzen dieser Drucke und des Gleichgewichtsdruckes ist nichts Spezielleres vorauszusagen. Daher kann man nicht voraussehen, ob ein harter Draht gegen einen weichen in einem galvanischen Element eine Spannungsdifferenz zeigen wird, auch wenn die Oberfläche des weichen Drahtes aus natürlichen Kristallflächen gebildet werden würde. Nach Walter Spring[2] werden Zn, Pb, Cd, Ag und Bi in hartem Zustande, gegen dieselben Metalle in weichem Zustande geschaltet, schwach ka-

---

[1] *Wied. Ann.* **36**, 783 (1889).
[2] *Bull. de l'Acad. de Belgique* **12**, 1066 (1902).

thodisch polarisiert (von 0.0001 bis 0.0038 Volt). Die Lösungstension auf der Gleitfläche kleinster Reibung wäre hiernach kleiner als auf anderen Flächen. Hieraus zu schließen, daß das bearbeitete Metall stabiler, als das nichtbearbeitete ist, wäre unzulässig und würde auch zu Widersprüchen führen. Nicht auf das Metall selbst, sondern nur auf den Zustand seiner Oberfläche hätten sich unsere Schlüsse aus den Spannungen der Ketten mit weichem und hartem Metall zu beziehen.

Bei genauen Potentialmessungen wäre der kristallographische Zustand der Elektroden jedenfalls mehr zu berücksichtigen, da die Lösungstensionen auf verschieden orientierten Schnitten durch einen Kristalliten merklich verschieden werden könnten.

19. Der Einfluß der Gleitflächen auf die Lösungsgeschwindigkeit.

Die Neumannschen Linien, welche beim Ätzen einer polierten Ebene des Meteoreisens nicht selten sehr deutlich hervortreten, entstehen dadurch, daß eine durch mechanische Überanstrengung im Meteoreisen entstandene Zwillingslamelle, bei deren Entstehung eine einfache Schiebung stattgefunden hat, sich schneller auflöst als die umgebende Masse. Hierdurch entsteht auf der Schliffläche eine Rinne, welche im Schnitt der Zwillingslamelle mit der Schliffläche verläuft. Die geraden, dicken, schwarzen Linien (Fig. 64 im unteren Teil) sind Neumannsche Linien. Überansprucht man ein Stück Meteoreisen, das keine oder nur wenige Neumannsche Linien zeigt, bis auf einer polierten Ebene desselben sich Gleitlinien zeigen, schleift dann das Stück wieder ab und ätzt es, so kann man sich leicht davon überzeugen, daß die Neumannschen Linien



Fig. 64.
Künstliche Brandzone am Meteoreisen von Mt. Joy. 68fache Vergrößerung.

mit den Gleitlinien zusammenfallen.[1] Nach kurzem Erhitzen auf 800° treten auf der etwas abpolierten Ebene die Neumannschen Linien beim Ätzen nicht mehr auf.[2] Die Zwillingslamelle, bei deren Entstehung die Molekularanordnung umgeklappt war, ist verschwunden, weil die Molekularanordnung in ihr mit der Anordnung in den anliegenden Ebenen identisch geworden ist. In Fig. 64 ist der obere Teil des Meteoreisens erhitzt worden; man sieht, daß die Neumannschen Linien auf einer geraden Linie, auf der beim Erhitzen dieselbe Temperatur erreicht worden war, abbrechen, weil die ihnen entsprechenden Zwillingslamellen beim Erhitzen verschwunden sind. Zur Ausführung dieses Versuches braucht man nur ein Stäbchen aus Meteoreisen an einem Ende in der Knallgasflamme bis zum beginnenden Schmelzen möglichst schnell zu erhitzen, dann zu schleifen und zu ätzen.

Da die Kristallite von deformiertem Eisen um so mehr Zwillingslamellen enthalten, je weitergehend die Deformation war, so ist zu erwarten, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens mit seinem Deformationsgrade wachsen wird.

Osmond-Wuth[3], Heyn und Bauer[4] sowie Goerens[5] haben gezeigt, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens in der Tat mit dem Bearbeitungsgrad, also mit der Zahl der Zwillingslamellen im Eisen, stark zunimmt, und daß die Lösungsgeschwindigkeit bei demselben Bearbeitungsgrade mit dem Kohlenstoffgehalt des Eisens, also mit der Menge von Perlit, abnimmt. Ferner haben Heyn und Bauer sowie Goerens gezeigt, daß die Lösungsgeschwindigkeit von Eisen mit Zwillingslamellen stark abnimmt, nachdem man das Eisen auf über 500° erhitzt hat. Bei diesen Temperaturen regenerieren sich die Änderungen der Eigenschaften des Eisens infolge seiner Bearbeitung sehr schnell, und zwar stimmt die Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur der Erhitzung des Eisens vor Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit mit der Abnahme der Zugfestigkeit (s. Fig. 48 u. 49) recht gut überein. Die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens wächst also mit der Zahl der durch die Deformation erzeugten Zwillingslamellen und nimmt ab, wenn diese durch Erhitzen verschwinden.

---

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **60**, 428 (1908), Fig. 20 u. 21.
[2] Berwerth u. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **75**, 145 (1912).
[3] *Annales des Mines* [8] 8, 5 (1885).
[4] *Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt* 1909, 57.
[5] *Ferrum* **10**, 265 (1913).

Für Cu, Al und Pb fand E. Heyn[1] die Auflösungsgeschwindigkeit des harten Drahtes kleiner als die des weichen Drahtes. Beim Zinn ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede. Daß die Auflösungsgeschwindigkeit eines harten Kupferdrahtes kleiner ist als die eines weichen, könnte vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß die Lösungsgeschwindigkeit, welche für Kupferkristallite, nach Wirkung der Ätzung auf verschieden gerichtete Schnitte zu urteilen, recht verschieden sein muß, auf der Gleitebene geringster Reibung kleiner ist als in anderen Richtungen. Da der harte Kupferdraht aus Lamellenpaketen besteht, deren Gleitflächen kleinster Reibung fast parallel der Oberfläche des Drahtes verlaufen, so würde die Lösungsgeschwindigkeit eines harten Kupferdrahtes kleiner sein müssen, als die eines weichen Drahtes, wenn auf den Gleitflächen kleinster Reibung die Lösungsgeschwindigkeit kleiner ist als in anderen Richtungen.

20. Der Einfluß der Orientierung auf die thermoelektrische Kraft.

Erzeugt man in einem metallisch leitenden Kristall ein Temperaturgefälle, dessen Richtung mit keiner Symmetrieachse zusammenfällt, und verbindet zwei Punkte gleicher Temperatur des Kristalles mit einem isotropen flüssigen Leiter, einem Quecksilberfaden, so fließt nach W. Thomson[2] ein thermoelektrischer Strom.

Für einen Stab von der Länge l und der Dicke b aus einem thermoelektrisch anisotropen Kristall mit einer Symmetrieachse OZ (Fig. 65), deren Winkel mit CD ω ist, gilt für die thermoelektrischen Kräfte τ, τ_a und τ_γ die Gleichung

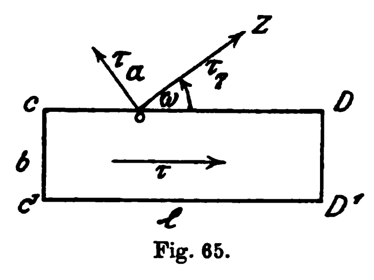


Fig. 65.

$$\tau = (\tau_a - \tau_\gamma) \frac{l}{b} \sin \omega \cos \omega ,$$

wenn die Flächen CD und $C'D'$ auf verschiedenen Temperaturen erhalten werden, und man mit dem isotropen Leiter zwei Punkte gleicher Temperatur der Ebenen CC' und DD' verbindet. Für $\omega = 0^0$ oder 90^0 wird $\tau = 0$.

Schickt man durch den Stab einen elektrischen Strom, dessen

[1] Martens-Heyn, *Materialienkunde* II, S. 303.

[2] W. Thomson, *Phil. Mag.* (4) 11, 379, 433 (1856). — W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* 1910, S. 534. — Th. Liebisch, *Grundriß der physikalischen Kristallographie* 1896, S. 215.

Intensität pro Flächeneinheit der Ebene $CC'J$ ist, so beträgt die Wärmeabsorption auf der Ebene CD und die Wärmeentwicklung auf der Ebene $C'D'$

$$\mp \frac{JT}{E}(\tau_\alpha - \tau_\gamma)\sin\omega \cdot \cos\omega\,.$$

E bezeichnet das mechanische Wärmeäquivalent und T die absolute Temperatur. Die beiden Wärmemengen verschwinden für $\omega = 0^0$ oder 90^0.

Das Verhältnis $\frac{\tau_\gamma}{\tau_\alpha}$ ist für Eisenglanz von Bäckström zu $\frac{288}{814}$ für das rhombische Wismut von Lownds zu $\frac{18,4}{61,9}$ (τ_γ und τ_α in Mikrovolt pro 1°) gefunden worden. Es sind also für „harte" und „weiche" Drähte aus thermoelektrisch anisotropen Metallen nicht unerhebliche Differenzen der elektromotorischen Kräfte zu erwarten. Für „weiche" Drähte, deren Kristallite ungeordnet sind, würde die gefundene thermoelektrische Kraft als das Mittel aus den Kräften in den drei Hauptrichtungen $\frac{\tau_\alpha + \tau_\beta + \tau_\gamma}{3}$, für den maximal gehärteten Draht als die Kraft τ_g in der Richtung der Gleitebene zu betrachten sein.

K. Noll[1] fand folgende Thermokräfte für „harte" und „weiche" Drähte gegen Quecksilber für die Temperaturdifferenz 0—100° in Mikrovolt. Da Beimengungen in den Metallen von großem Einfluß auf die Thermokraft sind, so wurde der Draht zuerst im harten Zustand untersucht und dann durch Glühen weich gemacht.

Tabelle 19.

	hart	weich
Nickel	− 1664	− 1654
	− 1411	− 1386
Neusilber	− 1085	− 1064
Platin	+ 4.6	− 6.0
	+ 81.0	+ 77.0
	+ 592	+ 594
Messing	+ 443	+ 435
Kupfer	+ 551	+ 541
	+ 691	+ 684
rein	+ 725	+ 725
Zink	+ 693	+ 735
Silber	+ 710.3	+ 671.5
Gold	+ 713.2	+ 713.4
Eisen	+ 1601	+ 1583
Klavierdraht	+ 1732	+ 1729

[1] *Wied. Ann,* **58.** 874 (1894).

Man ersieht, daß der harte Draht in der Regel eine höhere Thermokraft hat als der weiche, ausgenommen ist Zink und vielleicht auch Platin. Die Differenz der von Noll gefundenen Thermokräfte werden aber wohl kaum dem Werte $\tau_g - \frac{\tau_\alpha + \tau_\beta + \tau_\gamma}{3}$ entsprechen, da seine harten Drähte wohl kaum den maximalen Grad der „Härte" besaßen. Reines Kupfer ist offenbar thermoelektrisch isotrop, durch Beimengungen verliert es diese Eigenschaft. Ebenso ist Gold thermoelektrisch isotrop, während Silber es nicht zu sein scheint. In der Regel ist die Thermokraft in der Richtung der Gleitebene kleinster Reibung, also in der Richtung des größten elektrischen Widerstandes, größer als in der Richtung senkrecht zur Gleitebene.

21. Der Einfluß der Bearbeitung auf die ferromagnetischen Eigenschaften des Eisens.

Bringt man einen Eisenstab in eine stromdurchflossene Spule, also in ein homogenes Magnetfeld, dessen Stärke H man verändern kann, und mißt die Ablenkungen, die der Stab auf eine Magnetnadel ausübt, so kann man aus den beobachteten Ablenkungen der Magnetnadel die Intensität seiner Magnetisierung, J, oder seine magnetische Induktion $B = 4\pi J + H$ berechnen.[1]

In Fig. 66[2] ist die gefundene magnetische Induktion J in Abhängigkeit von der Feldstärke H dargestellt. Hat man anfangs durch Entmagnetisierung dem Draht jeden remanenten Magnetismus genommen, so nimmt J mit wachsender Feldstärke H auf der Kurve OAB bis zu einem bestimmten Sättigungswerte zu. Vermindert man nun die Feldstärke, so behält J bei sinkender Feldstärke größere Werte, als ihm bei wachsender Feldstärke zukommen; der J-Wert ändert sich nun auf der Kurve BC. Den Wert OC von J, bei dem $H = 0$ wird, bezeichnet man als remanenten Magnetismus. Um dem Eisenstabe seinen remanenten Magnetismus zu nehmen, muß die Richtung des die Spule durchfließenden Stromes umgekehrt werden. Der Wert von J ändert sich dann mit wachsender negativer Feldstärke auf der Kurve CD. Den Wert von

[1] T. A. Ewing, *Magnetische Induktion in Eisen und verwandten Metallen.* Deutsche Ausgabe von Holborn und Lindeck 1892, S. 36—58.

[2] l. c. 81.

$-H = OD$, bei dem der Draht schließlich ganz entmagnetisiert ist, nennt man die Koerzitivkraft, weil sie als Kraft, mit der der letzte remanente Magnetismus festgehalten wird, aufgefaßt werden kann.

Der Quotient $\frac{B}{H} = \mu$ wird die magnetische Permeabilität des Stoffes genannt, während $\frac{J}{H} = \varkappa$ als magnetische Suszeptibilität bezeichnet wird. Beide Eigenschaften ändern sich bei ferromagnetischen Metallen stark mit der Feldstärke. Aus dem Verlauf der Kurve OAB ist zu ersehen, daß $\varkappa$ bei einem gewissen Wert von H,

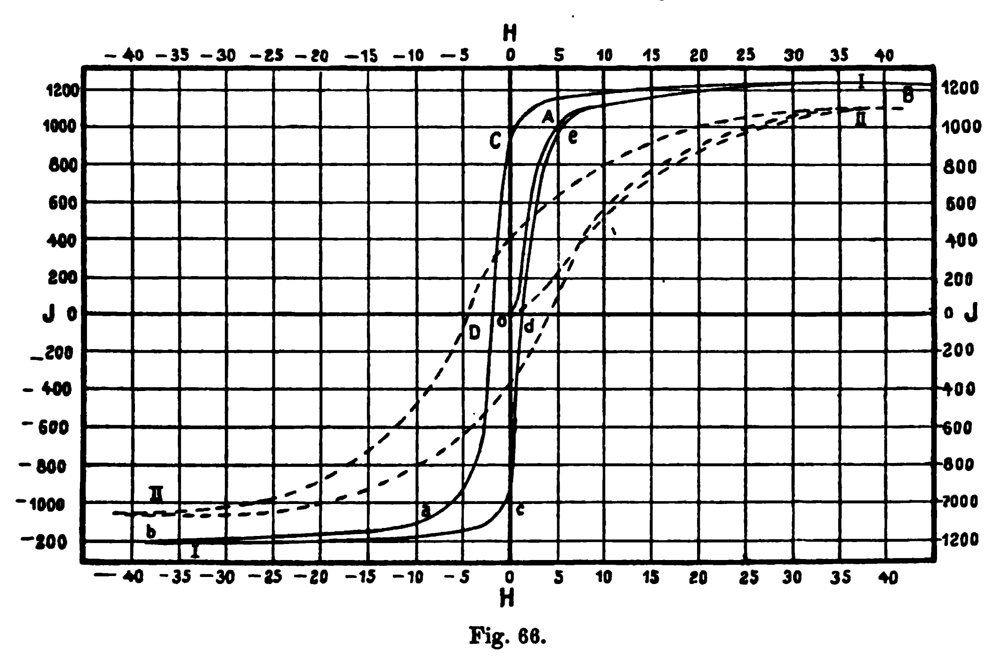


Fig. 66.

bei dem die Tangente an OAB durch den Punkt O geht, ein Maximum haben wird.

Setzt man die Magnetisierung des Eisenstabes, nachdem der Punkt D erreicht ist, durch Steigerung der Stärke des bei C umgekehrten Stromes fort, so ändert sich J mit $-H$ auf der Kurve Dab. Läßt man dann nach Eintritt der Sättigung die Feldstärke wieder bis zum Nullwert abnehmen und dann unter Umkehrung des erzeugenden Stromes wieder wachsen, so ändert sich J auf der Kurve $bcde$, welche schließlich mit der ursprünglichen Kurve OAB bei höheren Feldstärken zusammenfällt. Der remanente Magnetismus des Punktes c $(H = 0)$ hat beim weichen Eisen fast den-

selben Wert, den der remanente Magnetismus im Punkte C hat. Auch die Koerzitivkraft im Punkte d hat fast denselben Betrag wie im Punkte D.

Die Änderungen von J bleiben gegenüber den Änderungen von H zurück. Diese Tendenz wird als magnetische Hysteresis bezeichnet. Ihre Folge ist, daß bei cyklischen Magnetisierungsprozessen ferromagnetischer Stoffe durch die Magnetisierungskurven ein Flächenstück umschrieben wird. Dieses Flächenstück $\int H dJ$ gibt den Energieverlust beim cyklischen Prozeß in Erg an; dividiert man diesen Betrag durch 42.10^6, so erhält man die Anzahl von Gramm-Calorien, welche durch die Hysteresis erzeugt werden.

Von der Zeit, in der der Kreisprozeß der Magnetisierung vollzogen wird, hängt die Lage und Form der H-J-Kurven und damit auch die Größe des von ihnen eingeschlossenen Flächenstückes nicht ab.

Der Eisenstab (von 0.158 cm Durchmesser und 60 cm Länge), auf den sich die Kurve I (Fig. 66) bezieht, war vor dem Versuch ausgeglüht. Darauf wurde der Stab um 10 % seiner ursprünglichen Länge gereckt und eine zweite cyklische Magnetisierung mit dem gereckten Stabe vorgenommen. Die Resultate dieses Versuches gibt die gestrichelte Kurve II wieder. Man ersieht, daß durch das Recken die magnetischen Eigenschaften des Stabes sich stark geändert haben. Der Sättigungswert von J ist von 1200 auf 1000 gesunken. Die maximale Suszeptibilität, $\varkappa$, ist von 245 bei $H = 2.6$ auf 53 bei $H = 11$ erniedrigt. Ebenso ist die maximale Permeabilität μ, von 3080 auf 670 gesunken. Auch der remanente Magnetismus ist von 930 auf 400 gesunken, die Koerzitivkraft ist aber von 1.7 auf 4.5 gestiegen, und schließlich hat der Energieverlust durch Hysteresis erheblich zugenommen.

P. Goerens[1] hat diese Untersuchungen vervollständigt, indem er die Änderungen der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Bearbeitungsgrade und vom Kohlenstoffgehalt des Eisens verfolgte. Dabei stellte sich heraus, daß die ersten dauernden Deformationen beim Recken der Eisenstäbe die Permeabilität μ sehr viel stärker verkleinern, als die folgenden, und daß diese Wirkung mit wachsendem C-Gehalt des Eisens schnell abnimmt. Ebenso verkleinern die ersten Zusätze von C die Permeabilität erheblich stärker, als die folgenden. Die Koerzitivkraft wächst angenähert

---

[1] *Ferrum* 10, 137 (1913).

proportional dem Bearbeitungsgrad und dem C-Gehalt. Dasselbe gilt von dem durch die Koerzitivkraft hauptsächlich bestimmten Energieverlust der Hysteresis.

Die Änderung der magnetischen Eigenschaften bei dauernder Deformation des ferromagnetischen Metalles ist offenbar auf die Bildung von Gleitflächen in demselben zurückzuführen, denn bei der Deformation des Eisens entstehen Gleitflächen, und mit ihnen treten jene Änderungen auf. Beim Erhitzen des Eisens verschwinden die Gleitflächen (S. 87), und damit kehrt das ursprüngliche Verhalten des Eisens bei seiner Magnetisierung wieder zurück.

Im Eisen bilden sich, wie wir sahen (S. 110), Gleitflächen einfacher Schiebung unter Entstehung von Zwillingslamellen, andererseits ist auch die Bildung von Translationsebenen nicht ausgeschlossen. Es fragt sich nun, ob die Zwillingslamellen selbst oder ihre Translationsebenen oder sonst noch eventuell vorhandene Translationsebenen die Änderung im Verhalten beim Magnetisieren verursachen.

Hierüber entscheidet folgende Tatsache. Durch Zerteilung eines Eisenstabes, auch wenn seine Schnittfläche sorgfältig geebnet und poliert wird, nimmt seine magnetische Induktion erheblich ab, weil zwischen den beiden Ebenen eine dünne Luftschicht verbleibt. Preßt man aber die beiden Ebenen kräftig zusammen, so verschwindet diese Abnahme bei 100—200 Atm. Druck.[1]

Hieraus darf man wohl schließen, daß durch Translationsebenen allein, die den molekularen Zusammenhang nicht soweit lockern, daß der elektrische Widerstand durch ihr Auftreten merklich beeinflußt wird, auch das Verhalten bei der Magnetisierung nicht beeinflußt wird. Es muß also der Bildung der Zwillingslamellen die Wirkung auf die magnetischen Eigenschaften zugeschrieben werden.

Vergleicht man die Wirkung des C-Gehaltes, durch den im Eisen zahlreiche Nadeln und Lamellen des Eisencarbides entstehen, dessen Permeabilität erheblich geringer als die des Eisens ist, mit der Wirkung der beim Recken entstehenden Zwillingslamellen, so ergeben die Versuche von P. Goerens, daß beide in ihrer Wirkung auf die Permeabilität, die Koerzitivkraft und den Energieverlust durch die Hysteresis parallel gehen. Man darf also sagen, daß eine Zwillingslamelle in ihrer Wirkung auf die magnetischen Eigenschaften angenähert äquivalent einer Eisenkarbidlamelle ist. Durch

---

[1] J. J. Thomson u. Newall, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1887.

Bestimmung der Quantität des Eisens im Zustande von Zwillingslamellen könnte man den Äquivalenzfaktor erfahren und seine Abhängigkeit von der Menge des Eisenkarbides feststellen. Wenn derselbe von der Menge des Eisenkarbides und auch von der des Eisens in den Zwillingslamellen unabhängig sein sollte, so wäre die Wirkung beider durch eine Konstante verknüpft. Aus dem Parallelismus beider Wirkungen darf man wohl schließen, daß das Eisen in der Zwillingslamelle ähnlich dem Eisenkarbid wesentlich weniger ferromagnetisch ist, als das normale Eisen.

Hier darf wohl eine Bemerkung zur Molekulartheorie des Ferromagnetismus Platz finden. W. Weber und J. A. Ewing[1] nehmen an, daß die Moleküle selbst Magnete sind, welche bei der Magnetisierung gerichtet werden, und Ewing hat gezeigt, daß man, wenn man diese Magnete zu Gruppen an den Ecken von Würfeln anordnet, nicht nur die Magnetisierungskurven der Form Fig. 66 berechnen, sondern dieselben für Systeme, die aus kleinen Magneten in jener Anordnung aufgebaut sind, direkt messen kann. Die Annahme, daß die Moleküle selbst vor der Magnetisierung beliebige Orientierungen im Raumgitter annehmen, und daß sie sich selbst bei der Magnetisierung drehen, muß wohl etwas abgeändert werden. Denn man würde durch diese Annahmen die Kräfte, welche die Moleküle im Raumgitter zusammenhalten, negieren. Daher muß man im Molekül, dessen Orientierung durch das Raumgitter bestimmt ist, ein freibewegliches magnetisches System annehmen, welches im übrigen ganz so funktioniert wie die magnetischen Moleküle.

[1] Ewing l. c. 272 u. ff.

II. Die Zweistoffsysteme.

Für unseren Hauptzweck, die Beschreibung der Entstehung von festen Legierungen aus den Schmelzen zweier Metalle, brauchen wir die Lehre vom Gleichgewicht in heterogenen Zweistoffsystemen, doch können wir uns auf einen Teil derselben, nämlich die der Gleichgewichte zwischen kristallisierten und flüssigen Phasen und die Gleichgewichte zwischen zwei Kristallarten verschiedener Zusammensetzung beschränken. Die Gleichgewichte zwischen Dämpfen und Flüssigkeitsgemischen, sowie die zwischen Dämpfen und Kristallgemengen können wir ganz außer acht lassen, da sie für unsere Zwecke nicht in Betracht kommen.

Aus den Zustandsdiagrammen, die für die Mischungen zweier Metalle gelten, kann man für jede einzelne Mischung die Veränderungen, denen die flüssige Mischung bei ihrer Abkühlung unterliegt, ablesen und quantitativ verfolgen. Man erfährt also nicht nur, aus welchen Kristallarten eine Legierungsreihe innerhalb gewisser Konzentrationsintervalle besteht, sondern auch, in welcher Weise und bei welchen Temperaturen sich diese Kristallarten gebildet haben.

Diesem Zweck hat auch die Darstellung, speziell die Ableitung der Zustandsdiagramme zu entsprechen, bei der man von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehen kann.

Man könnte bei der Ableitung der Zustandsdiagramme vom thermodynamischen Potential ausgehen, also den Weg einschlagen, den J. W. Gibbs[1] angedeutet und der dann von Rijn van Alkemade[2] und B. Roozeboom[3] mit größtem Erfolge eingeschlagen wurde. Die Ableitung der Zustandsdiagramme kann

---

[1] J. W. Gibbs, *Thermodynamische Studien.* Leipzig, Engelmann. 1892.
[2] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **11**, 289 (1893).
[3] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **30**, 385 (1899).

aber auch ganz elementar gestaltet werden, und auf diese Weise soll im folgenden verfahren werden.

Über den Zustandsdiagrammen, die uns in der Konzentrations-Temperaturebene die Änderungen der Mischungen beschreiben, welche bei Änderungen der Temperatur und der Konzentration eintreten, können ferner die Flächen des Wärmeinhaltes, des Volumens und anderer Eigenschaften konstruiert werden. Diese Eigenschaftsflächen gewähren uns eine gute Übersicht über die Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft von der Temperatur und Zusammensetzung der Mischungen. Von besonderer Bedeutung sind für die thermische Analyse die Flächen des Wärmeinhaltes.

Gewissen Bedingungen: der vollständigen oder unvollständigen Mischbarkeit, dem Fehlen oder Auftreten von Verbindungen, entsprechen gewisse idealisierte Zustandsdiagramme.

Die realen Zustandsdiagramme entsprechen entweder den idealisierten oder sind durch Nebeneinanderstellung von zwei und mehr idealisierten Zustandsdiagrammen entstanden. Während es zwei reale Zustandsdiagramme, die miteinander identisch sind, nicht gibt, die Zustandsdiagramme also etwas ganz Individuelles sind, können sie auf eine nicht sehr große Anzahl von idealisierten Diagrammen zurückgeführt oder in eine Reihe solcher zerlegt werden.

Zur Beschreibung der Vorgänge bei der Kristallisation flüssiger binärer Mischungen reichen etwa acht typische Diagramme hin.

A. Die Zustandsdiagramme.

Die Gleichgewichtstemperatur eines Kristalles mit seiner Schmelze wird bei konstantem Druck durch den Zusatz eines fremden Stoffes erniedrigt, wenn derselbe sich nur in der Schmelze, nicht aber im Kristall löst. Dieser Satz ermöglicht uns die Ableitung des Zustandsdiagrammes für den einfachsten Fall.

1. Die beiden Stoffe A und B bilden keine Verbindung, keine Mischkristalle und mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen.

Trägt man senkrecht zur Konzentrationsachse AB die Temperaturen des Gleichgewichtes zwischen Schmelze und Kristall auf, Fig. 67, so müssen nach obigem Satz von den Schmelzpunkten der Komponenten A und B, den Punkten a und b, zwei Gleichgewichtskurven zu tieferen Temperaturen gehen. Diese beiden Kurven werden

sich in einem Punkte c der Konzentrations-Temperaturebene, dem eutektischen Punkte, schneiden müssen. Die Kurve ac verbindet die Zustandspunkte, in denen der Kristall A mit Schmelzen verschiedener Zusammensetzung im Gleichgewicht ist, und die Kurve bc hat für den Kristall B die analoge Bedeutung. Der Schnittpunkt c ist dadurch ausgezeichnet, daß in dem durch ihn bezeichneten Zustandspunkt die Schmelze von der Zusammensetzung c sowohl mit dem A- als auch mit dem B-Kristall im Gleichgewicht ist. Entzieht man bei der Temperatur dieses Gleichgewichtes dem Gemenge der Schmelze c mit den Kristallen A und B Wärme, so scheiden sich A und B in dem Massenverhältnis aus der Schmelze c aus, daß die Zusammensetzung von c sich unverändert erhält, bis der letzte Rest von c verschwindet. Wenn umgekehrt bei Wärmeentziehung die Kristallisation der Schmelze c wirklich in dieser Weise vor sich geht, so wird während der Kristallisation die Temperatur des Gemenges sich nicht ändern. Wir haben also die Beobachtung, daß die Schmelze c von Anfang bis zu Ende bei derselben Temperatur kristallisiert, dahin zu deuten, daß bei Zuleitung oder Ableitung von Wärme die reversible Reaktion:

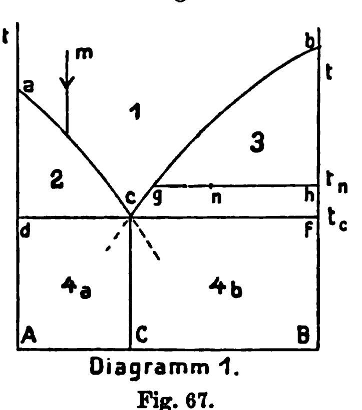


Diagramm 1.
Fig. 67.

$$c \rightleftarrows xA + (1 - x)B,$$

sich vollzieht. In dieser Reaktionsgleichung bedeutet x die Menge von A, $1 - x$ die Menge von B, wenn die Menge der Schmelze gleich der Einheit angenommen ist. Durch die Kurven ac und bc und die Horizontale df durch c wird das Zustandsdiagramm in vier Zustandsfelder geteilt. Im Zustandsfelde 1 über den beiden Kurven ac und bc sind alle Mischungen flüssig, im Felde 2 hat man Gemenge von A-Kristallen mit Schmelzen verschiedener Zusammensetzung, im Felde 3 Gemenge von B-Kristallen mit Schmelzen verschiedener Zusammensetzung und in den Feldern 4a und 4b sind alle Mischungen vollkommen kristallisiert.

Wenn uns ein Realdiagramm vorliegt, die beiden Stoffe A und B also bestimmte sind, so kann man die Frage, in welchem Zustande sich eine Mischung von der Zusammensetzung n bei der

Temperatur t_n befinden wird, sofort entscheiden, da man nur nachzusehen braucht, in welches der Felder der Punkt n, t_n fällt.

Aber auch die Frage nach der Quantität der beiden Phasen, die miteinander im Punkte n, t_n im Gleichgewichte sind, ist zu beantworten. Wenn der Punkt n, t_n in das Zustandsfeld 3 fällt, so sind Kristalle von B im Gleichgewicht mit der Schmelze g; die Mengen werden sich, wie man leicht ableiten kann, wie die Strecken gn zu hn verhalten. Spaltet sich die Masseneinheit der Mischung n in die Masse x der Lösung von der Zusammensetzung g und in die Masse $1-x$ der Kristalle von der Zusammensetzung h, so muß die Gleichung $n = xg + (1-x)h$ gelten. Aus ihr berechnen sich für x und $1-x$ die Werte:

$$x = \frac{n-h}{g-h} \quad \text{und} \quad 1 - x = \frac{g-n}{g-h};$$

es gilt also

$$\frac{x}{1-x} = \frac{n-h}{g-n} = \frac{nh}{gn}$$

oder

$$x \cdot gn = (1-x) \cdot nh\,.$$

Denkt man sich die Strecke gh als Hebel, mit dem Stützpunkt n an dessen Enden g und h die Massen x und $1-x$ befestigt sind, so wäre der Hebel im Gleichgewicht. Man nennt daher die abgeleitete Beziehung zwischen den Massen und den Zusammensetzungen der Teile des heterogenen Systems und ihrer Gesamtmasse und Gesamtzusammensetzung auch kurz die Hebelbeziehung.

Durch die Hebelbeziehung werden die Reaktionen im Zweistoffsystem in sehr übersichtlicher Weise dargestellt. Die Reaktion bei der eutektischen Kristallisation wird durch die Reaktionsgleichung:

$$c \rightleftarrows xA + (1-x)B$$

beschrieben, und, fügen wir hinzu, daß nach der Hebelbeziehung:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{cf}{cd}$$

ist, so sieht man, daß beide Gleichungen geometrisch in folgender Weise zu lesen sind: Die durch den Punkt c, t_c dargestellte flüssige Mischung zerfällt bei Wärmeentziehung in Kristalle von A und B, deren Mengen sich wie die Strecken cf zu cd verhalten.

Über den Verlauf der Kristallisation sagt das Zustandsdiagramm folgendes aus: In einer Schmelze von der Zusammensetzung m

kann die Kristallisation beginnen, wenn ihre Temperatur unter den Schnittpunkt der Kurve *ac* mit der durch den Punkt *m* gelegten Parallelen zur *t*-Achse sinkt. Ob die Kristallisation bei der Temperatur dieses Schnittpunktes oder erst bei erheblich tieferer Temperatur eintritt, hängt von der Unterkühlungsfähigkeit der Schmelze ab. Wenn die Kristallisation durch Bildung von *A*-Kristallen begonnen hat, so wird entsprechend der Anreicherung der Schmelze an *B* bei der Abkühlung die Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze sich auf der Kurve *ac* ändern. Im Punkte *c* kann dann die Bildung von *B*-Kristallen eintreten. Ist die Schmelze in bezug auf die Bildung von *B*-Kristallen unterkühlungsfähig, so ändern sich ihre Temperatur und Zusammensetzung auf der punktierten Verlängerung von *ac*, bis schließlich die Bildung der Kristallisationszentren von *B* eintritt. Darauf steigt die Temperatur auf die eutektische Temperatur t_e, und der Rest der Schmelze kristallisiert bei dieser Temperatur.

Diesem Vorgange der Kristallisation entspricht eine bestimmte Struktur des aus der Schmelze *m* erhaltenen Kristallkonglomerates. Die primär gebildeten größeren Kristalle von *A*, die sich bildeten, als die Temperatur und die Zusammensetzung der Schmelze sich auf der Kurve *ac* bewegten, werden von dem Eutektikum *c* umgeben sein, das aus sehr kleinen *A*- und *B*-Kristalliten bestehen wird.

Die kristallisierten Konglomerate des Zustandsfeldes 4a werden primär gebildete *A*-Kristalle, umgeben vom Eutektikum, enthalten, und die Menge der *A*-Kristalle wird mit wachsendem Gehalt der Schmelzen an *B* abnehmen, während die Menge des Eutektikums zunimmt. Die Schmelze von der Zusammensetzung *c* wird, wenn die eutektische Kristallisation ohne Unterkühlung einsetzt, reines Eutektikum bilden. Ganz Analoges wird für die Konglomerate des Feldes 4b gelten, nur werden hier an Stelle der primär gebildeten *A*-Kristalle *B*-Kristalle treten, die ihrer Form und anderen Eigenschaften nach von den *A*-Kristallen leicht zu unterscheiden sind.

Wenn die primäre und die eutektische Kristallisation erst nach Unterkühlungen einsetzen, so wird man in einem Konzentrationsintervall, in dem die Zusammensetzung *c* liegt, zwei Konglomerate derselben Gesamtzusammensetzung erhalten können, die sich etwas voneinander unterscheiden. Wenn die Zahl der Kristallisationszentren von *A* viel kleiner als die der Zentren von *B* ist, so wird bei schnellerer Abkühlung einer Schmelze, die etwas *A*-reicher als die

Schmelze c ist, zuerst die Kristallisation von B beginnen. B-Kristalle werden sich primär bilden, während die Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze sich auf der gestrichelten Verlängerung der Kurve bc bewegen, und erst nach Bildung von A-Kristallen wird der Rest eutektisch kristallisieren. Bei sehr langsamer Abkühlung wird aber die Wahrscheinlichkeit der Bildung von A wachsen, daher werden bei hinreichend langsamer Abkühlung sich zuerst die Kristalle von A und dann das Eutektikum bilden. Die beiden Schmelzen derselben Zusammensetzung können also je nach ihrer Abkühlungsgeschwindigkeit zwei ihrer Struktur nach etwas verschiedene Konglomerate ergeben. Das bei langsamer Abkühlung erhaltene Konglomerat enthält die primär gebildeten Kristalle des Stoffes mit kleiner Kernzahl, und das bei schneller Abkühlung erhaltene Konglomerat die primär gebildeten Kristalle des Stoffes mit der größeren Kernzahl.

2. Die beiden Stoffe bilden eine Verbindung, welche bei einer bestimmten Temperatur zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt. Die drei Kristallarten, die beiden Komponenten und die Verbindung, bilden keine Mischkristalle, und die Schmelzen der beiden Komponenten mischen sich in allen Verhältnissen.

Fügt man zum Gemenge der Kristalle der Verbindung A_mB_n und ihrer Schmelze kleine Mengen der Komponente A oder B hinzu, so wird die Gleichgewichtstemperatur der Schmelze und der Kristalle A_mB_n durch die allerersten hinreichend kleinen Zusätze nicht verändert, erst die folgenden bringen eine Erniedrigung der Gleichgewichtstemperatur hervor, die mit zunehmender Menge der Zusätze wächst. In dieser Beziehung unterscheidet sich die Verbindung von ihren Komponenten. Fügt man nämlich zu den Kristallen der einen Komponente, die mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht sind, kleine Mengen der anderen Komponente hinzu, so ist die Erniedrigung der Gleichgewichtstemperatur, welche die ersten Zusätze bewirken, immer eine merkliche; sie kann kleiner oder größer sein als die, welche von den folgenden bewirkt wird, sie braucht sich aber mit der Zahl der Zusätze nicht zu ändern.

Während also die Tangente an die Gleichgewichtskurve einer Komponente im Punkte der einen Komponente die Temperaturachse unter einem Winkel schneidet, der kleiner als 90° ist, verläuft die Tangente an die Gleichgewichtskurve einer Verbindung im Punkte der Verbindung der Konzentrationsachse parallel. Die

Gleichgewichtskurve der Verbindung wird also ein Maximum und nicht eine Spitze bei der Zusammensetzung der Verbindung haben.

Atomistisch kann diese Eigentümlichkeit der Gleichgewichtskurven der Verbindungen dahin gedeutet werden, daß in der Schmelze der Verbindung neben ihren Molekülen auch die der Komponenten vorhanden sind. Dann wird der erste hinreichend geringe Zusatz einer Komponente dieses Gleichgewicht hinsichtlich der Anzahl der vorhandenen Moleküle nicht wesentlich ändern und daher auch die Gleichgewichtstemperatur nicht merklich beeinflussen. Je stärker die Dissoziation der Verbindung in ihrer Schmelze ist, um so kleiner wird die Wirkung der folgenden Zusätze einer der Komponenten auf die Anzahl der vorhandenen Moleküle der Verbindung sein, und desto flacher wird die Schmelzkurve in der Nähe der Konzentration der Verbindung verlaufen. Aus der Form der Schmelzkurve ist also ersichtlich, ob die Verbindung bei ihrem Schmelzpunkt in ihrer Schmelze wenig oder stark dissoziiert ist.

Betreffs der Lage des Schmelzpunktes der Verbindung zu den Schmelzpunkten der Komponenten ist folgendes zu bemerken. Wenn die Schmelzpunkte der Komponenten sich nicht erheblich unterscheiden und der Schmelzpunkt der Verbindung unter dem mittleren Schmelzpunkt der beiden Komponenten liegt, so ist offenbar das Bestreben der isotropen Moleküle der Verbindung, in den anisotropen Zustand überzugehen, kleiner als der Mittelwert dieses Bestrebens für die Moleküle der beiden Komponenten. Liegt aber der Schmelzpunkt der Verbindung höher als der mittlere Schmelzpunkt der beiden Komponenten, so ist dieses Bestreben bei der Verbindung größer als bei den Komponenten. Nun lehrt die Erfahrung, daß die Schmelzpunkte von Verbindungen mit großen Verbindungswärmen weit über dem mittleren Schmelzpunkt der Komponenten liegen, und daß bei kleinen Verbindungswärmen die Schmelzpunkte der Verbindungen sich von den mittleren Schmelzpunkten ihrer Komponenten nicht wesentlich unterscheiden. Man ersieht also, daß ein isotropes Molekül im allgemeinen bei um so höheren Temperaturen anisotrop wird, je geringer sein Energieinhalt ist.

Das Diagramm für unseren Fall wird durch Fig. 68 dargestellt. Die beiden Gleichgewichtskurven der Komponenten schneiden die der Verbindung $A_m B_n$ in den beiden eutektischen Punkten e_1 und e_2. Die Zahl der Zustandsfelder ist auf 7 gestiegen. Über die

Struktur der Kristallitenkonglomerate hat man sich folgende Vorstellungen zu bilden. Mit wachsendem Gehalt an B vermehrt sich um den primär gebildeten A-Kristalliten die Menge des aus A und A_mB_n bestehenden Eutektikums, bis bei der eutektischen Konzentration e_1 das Konglomerat nur aus dem Eutektikum besteht. Dann beginnt die Menge der primär gebildeten Verbindung zu wachsen und die des Eutektikums abzunehmen. Das Konglomerat mit der Gesamtzusammensetzung der Verbindung besteht ausschließlich aus den Kristalliten der Verbindung. Infolgedessen wird auf den geätzten Schliffebenen desselben eine feine polygonale Zeichnung wie auf den Schliffebenen der den reinen Komponenten entsprechenden Konglomerate hervortreten. Bei weiterem Wachsen des Gehaltes an B wiederholt sich die Änderung der Struktur, die sich also zweimal in ähnlicher Weise wie im Falle 1 mit der Zusammensetzung ändert.

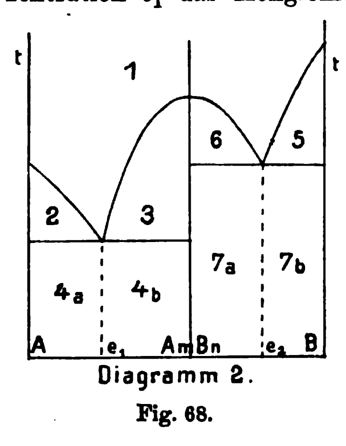


Fig. 68.

Die Senkrechte A_mB_n zerteilt das Diagramm 2 in zwei Teile, von denen jeder dem Diagramm 1 ganz ähnlich ist.

3. Sehr häufig kommt, besonders wenn die Schmelzpunktsdifferenz beider Komponenten groß ist, der Fall vor, daß die Verbindung nicht zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt, sondern bei einer bestimmten Temperatur zerfällt, und zwar in eine Schmelze bestimmter Zusammensetzung und eine Kristallart höheren Schmelzpunktes, die entweder eine andere Verbindung oder die eine Komponente ist. Bei Wärmezufuhr geht diese Reaktion, bei Wärmeentziehung die entgegengesetzte vor sich. Eine solche Reaktion wird durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben:

$$A_mB_n \rightleftarrows aB + [(n-a)B + mA].$$

a bezeichnet die Menge von B-Kristallen in Mol und das zweite Glied die Zusammensetzung und Menge der Schmelze in Mol, welche Mengen zusammen ein Mol der Verbindung A_mB_n bilden. Denkt man sich auf der Konzentrationsachse die Zusammensetzung in Mol-Prozenten aufgetragen, so kann die Reaktionsgleichung geometrisch sehr einfach dargestellt werden. 1 Mol A_mB_n, Punkt c (Fig. 69), spaltet sich bei Wärme-

zuleitung bei der Temperatur des Gleichgewichtes in die Schmelze $(n-a)\ B+mA$, Punkt a, und $a\ B$-Kristalle, Punkt b. Die Mengen der Schmelze und der B-Kristalle, in die 1 Mol A_mB_n zerfallen kann, stehen in den Verhältnissen $\frac{(n-a)B+mA}{aB}=\frac{cb}{ca}$ zueinander.

Durch den Punkt a müssen die beiden Gleichgewichtskurven der Kristalle B und der Kristalle A_mB_n gehen. Die erste muß außerdem noch durch den Schmelzpunkt von B, Punkt d, gehen, und die zweite wird sich mit der Gleichgewichtskurve der Kristalle A im eutektischen Punkt e schneiden. Im Punkte a müssen sich die beiden Gleichgewichtskurven in der Weise schneiden, daß die Verlängerung von da in das Zustandsfeld 3 und die von ea in das Zustandsfeld 2 fällt.

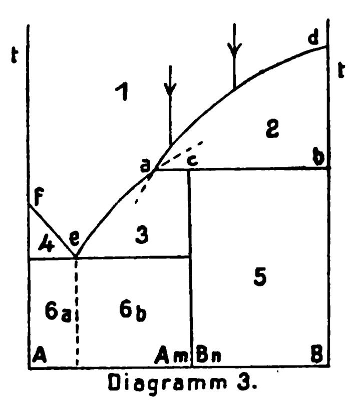


Fig. 69.

Die Kristallisationsbahn einer Schmelze, die B-reicher als die Verbindung A_mB_n ist, wird im Punkte a enden, wenn die zuerst aus der Schmelze abgeschiedenen B-Kristalle sich mit der Schmelze a vollständig zur Verbindung A_mB_n umsetzen können; ist das nicht der Fall, so kann auch von relativ B-reichen Schmelzen ein Rest verbleiben, der B-ärmer als die Verbindung ist. Dieser würde dann wie alle Schmelzen, die B-ärmer als die Verbindung sind, nachdem die Bildung von A_mB_n aus B und der Schmelze a aufgehört hat, die Verbindung ausscheiden, wobei die Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze sich auf der Kurve ae bewegen, bis der Punkt e erreicht wird, in dem dann der Rest eutektisch unter Abscheidung von A und A_mB_n kristallisiert.

Die Bildung der Verbindung bei Wärmeentziehung geht an der Grenze der Kristalle B und der Schmelze a entweder in der Schmelze oder in den B-Kristallen vor sich. Wenn sie sich nur in der Schmelze vollziehen kann, dann brauchen bei der Kristallisation der Verbindung die B-Kristalle nicht umhüllt zu werden, wenn nicht der Ort der Kernbildung vorzugsweise die Oberfläche der B-Kristalle ist. Wenn sich aber die Bildung der Verbindung durch Diffusion der A-Moleküle aus der Schmelze in die B-Kristalle

vollzieht, so muß eine Umhüllung der B-Kristalle durch die Verbindung eintreten.

Ob sich die Reaktion in diesem Fall vollständig oder nur unvollständig vollzieht, hängt davon ab, ob die Kristalle der Verbindung bei der betreffenden Temperatur permeabel oder impermeabel für die A-Moleküle sind. Wenn die A-Moleküle durch die Kristallschichten der Verbindung diffundieren können, so kann die Reaktion vollständig werden, im anderen Falle ist das nicht möglich. Es scheint aber keine dieser Verbindungen für die Moleküle ihrer Komponenten ganz impermeabel zu sein; denn wenn man ein Konglomerat, in dem die mikroskopische Untersuchung eine vollständige Umhüllung der B-Kristalle durch die Verbindung erweist, einige Stunden auf eine Temperatur etwas unterhalb der Horizontalen ab erhitzt, so werden die Säume der Verbindung um die B-Kristalle deutlich breiter, und in vielen Fällen genügt schon eine Erhitzungsdauer von wenigen Stunden, um die umhüllten B-Kristalle vollständig in die Verbindung umzuwandeln.

Wenn die B-Kristalle von der Verbindung vollständig umhüllt werden, so wird auch bei den Schmelzen zwischen A_mB_n und B die Kristallisation erst im eutektischen Punkte e beendigt werden. Bei Umhüllung von B durch A_mB_n finden sich also auf den Abkühlungskurven dieser Schmelzen statt zweier drei thermische Effekte, entsprechend der Ausscheidung von B, der Bildung von A_mB_n und der Kristallisation des Eutektikums e. Erhitzt man ein solches Konglomerat bis fast auf die Temperatur der Horizontalen ab, so wächst mit der Zeit die Menge der Verbindung, und die Menge von B und des Eutektikums nimmt ab, wovon man sich auf thermischem Wege durch Beobachtung der Abkühlungskurve von der Temperatur der zweiten Erhitzung an oder auf mikroskopischem Wege überzeugen kann. Durch hinreichend lange Exposition der Konglomerate bei dieser Temperatur gelingt es häufig, die Reaktion zu Ende zu führen.

4. Die beiden Stoffe sind im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen ineinander löslich, bilden keine Verbindung und keine Mischkristalle.

Mischt man zwei Flüssigkeiten, die ineinander nicht in allen Verhältnissen löslich sind, so bilden sich in einem gewissen Konzentrationsintervall zwei Flüssigkeitsschichten. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten kann nach der Methode

von Alexejew[1] ermittelt werden. Zu diesem Zweck wird eine Anzahl von Gemengen bestimmter Gesamtzusammensetzung beider Flüssigkeiten hergestellt, jedes derselben dann so weit erhitzt, bis es eine homogene Mischung bildet, darauf langsam abgekühlt und die Temperatur beobachtet, bei der Trübung der Mischung eintritt. Die Trübung wird durch Tröpfchen der zweiten Schicht verursacht, die sich bei der Abkühlung in der homogenen Flüssigkeit bildet. Die Tröpfchen vereinigen sich allmählich zu einer Flüssigkeitsschicht. Trägt man die beobachtete Temperatur in das Konzentrations-Temperaturdiagramm ein, so hat die durch sie gelegte Kurve die Gestalt der Kurve *afkgc* (Fig. 70). Da die Bildung von sehr geringen Mengen der zweiten Schicht schon eine deutliche Trübung verursacht, und die Trübung in der Regel ohne merkliche Unterkühlung eintritt, so ist die bekannte Gesamtzusammensetzung der Mischung offenbar gleich der Zusammensetzung der einen Schicht bei der Temperatur der Trübung. Auf diese Weise kann eine hinreichende Zahl von Punkten der Löslichkeitskurve festgelegt werden. Die Zusammensetzung der anderen Schicht ist dann aus der Löslichkeitskurve leicht zu finden. Man braucht nur bei der betreffenden Temperatur eine Parallele zur Konzentrationsachse zu ziehen. Ihre Schnittpunkte f und g mit der Löslichkeitskurve geben die Zusammensetzung der beiden Schichten im Gleichgewicht an. Nach der Hebelbeziehung sind auch die Mengen beider Schichten, in die eine Mischung beliebiger Gesamtzusammensetzung zerfällt, leicht zu ermitteln. Die Erfahrung hat ferner gelehrt, daß bei genügender Temperatursteigerung die Mischungslücke fg mit steigender Temperatur sich verkleinert und schließlich in einen Punkt k zusammenschrumpft. In diesem Punkt werden die beiden Schichten identisch, der Punkt k kann also als kritischer Punkt bezeichnet werden. Er wird der Maximalpunkt der Löslichkeitskurve sein, und bei Temperaturen oberhalb der des Punktes k sind die beiden Flüssigkeiten in allen Verhältnissen miteinander mischbar.

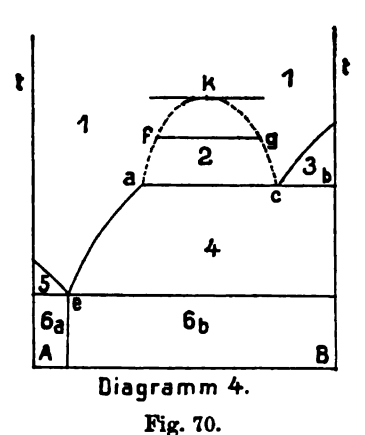


Diagramm 4.
Fig. 70.

[1] Alexejew, *Wied. Ann.* 28, 305 (1886).

Da die Metalle undurchsichtig sind, so ist bei ihnen die Methode von Alexejew zur Feststellung der Löslichkeitskurve bei unvollständiger Mischbarkeit im flüssigen Zustande nicht anwendbar. Man muß in solchen Fällen bei bestimmter Temperatur die beiden Flüssigkeitsschichten miteinander ins Gleichgewicht bringen und Teile der beiden Schichten analysieren. W. Spring und Romanoff[1] haben in dieser Weise die gegenseitige Löslichkeit von flüssigem Pb und Zn sowie von Bi und Zn bei einer Reihe von Temperaturen bestimmt. Die beiden Kurven der Fig. 71 geben diese Resultate wieder. Man kann diesem Diagramm für eine bestimmte Temperatur die Zusammensetzung der bei derselben Temperatur im Gleichgewicht befindlichen Schichten entnehmen.

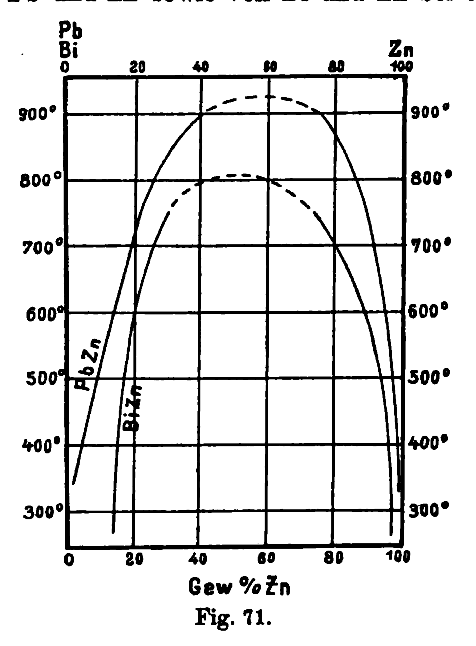


Fig. 71.

Die Gleichgewichtskurve der B-Kristalle (Fig. 70) wird den Ast kgc der Löslichkeitskurve schneiden. Bei der Temperatur dieses Schnittpunktes besteht ein vollständiges Gleichgewicht. Bei Wärmeentziehung wird die Flüssigkeit c sich in B-Kristalle und die Flüssigkeit a spalten, und da die Zusammensetzung der drei Phasen eine bestimmte ist, so wird diese Reaktion bei konstanter Temperatur zu Ende verlaufen müssen. Bei ihrer Abkühlung werden also die Schmelzen zwischen c und b zuerst Kristalle von B absetzen. Bei der Temperatur der Horizontalen acb wird sich unter Ausscheidung von B aus der Schmelze c eine Schicht der Schmelze a bilden. Wenn schließlich die Schicht c durch Spaltung in die Schicht a und B-Kristalle verschwunden ist, so werden sich aus der Flüssigkeit a B-Kristalle ausscheiden, bis sich bei der eutektischen Temperatur die eutektische Schmelze in A- und B-Kristalle spaltet. Die Kristallisation der Gemenge der beiden Flüssigkeits-

[1] W. Spring u. Romanoff, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **18**, 29 (1896).

schichten zwischen a und e beginnt ebenfalls mit der Bildung von B-Kristallen und endet wie die aller Schmelzen im eutektischen Punkt e.

Wir haben 6 Zustandsfelder zu unterscheiden. Im Zustandsfelde 2 sind homogene Flüssigkeitsgemische nicht existenzfähig; die Gemenge, deren Gesamtzusammensetzung und Temperatur in das Feld 2 fällt, bestehen aus zwei flüssigen Schichten.

Über die Struktur der durch Zusammenschmelzen von A und B erhaltenen Konglomerate hat man sich folgende Vorstellungen zu machen. Wenn die Trennung der beiden Lösungen a und c eine vollständige ist, so bestehen die erstarrten Produkte, deren Gesamtzusammensetzung in die Mischungslücke ac fällt, aus zwei Teilen, deren einzelne Zusammensetzungen den Punkten a und c entsprechen. Die Menge der c-Schicht nimmt mit abnehmendem Gesamtgehalt an B ab. Beide Schichten enthalten primär gebildete B-Kristalle, umgeben vom Eutektikum e. Die Menge der B-Kristalle ist aber in der Schicht c sehr viel größer als in der Schicht a.

Wenn die Trennung der beiden Lösungen a und c keine vollständige ist, so enthalten die beiden Schichten nach ihrer Kristallisation noch Teile der anderen Schicht, gewöhnlich in Form von Tröpfchen. Die Legierungen, in denen sich zuerst B-Kristalle abscheiden, enthalten in der Regel noch Tröpfchen der a-Lösung, welche durch die B-Kristalle an der Vereinigung mit der a-Lösung behindert werden.

5. Selten findet man den Fall, daß eine Verbindung beim Schmelzen zwei Flüssigkeitsschichten bildet, die sich erst bei höheren Temperaturen vollständig ineinander lösen. Bei der Temperatur der Horizontalen ab (Fig. 72) spaltet sich bei Wärmezufuhr die Verbindung A_mB_n in die beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten a und b, und bei Wärmeentziehung bilden sich an ihrer Berührungsfläche die Kristalle der Verbindung A_mB_n; nur bei der Gesamtzusammensetzung c bleibt zu Ende der Reaktion kein Überschuß der Schichten a oder b übrig. Die Kristallisation dieser Überschüsse ist nach dem Vorhergegangenen aus dem Diagramm 5 leicht ab-

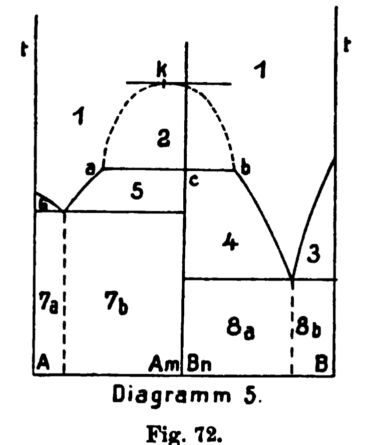


Fig. 72.

zulesen; auch kann man sich über die Änderung der Struktur mit der Zusammensetzung auf Grund des Zustandsdiagrammes leicht Vorstellungen machen.

Körper, die beim Schmelzen zwei Flüssigkeiten geben, welche sich beim Schmelzpunkt nicht mischen, sind die Hydrate $SO_2 7H_2O$ und $HBrH_2O$, sowie die Zink–Natrium-Verbindung $NaZn_{12}$.

6. Die beiden Stoffe sind im isotropen und anisotropen Zustande in allen Verhältnissen mischbar. In solchen Fällen findet die Kristallisation in einem Temperaturintervall statt. Im allgemeinen wird sich die Zusammensetzung eines Mischkristalles, der mit einer Schmelze im Gleichgewicht ist, von der der Schmelze unterscheiden; und zwar wird er mehr von der Komponente, deren Zusatz die Gleichgewichtstemperatur erhöht, enthalten, als die Schmelze. Auf Grund dieses Erfahrungssatzes kann man für den Fall lückenloser Mischbarkeit im anisotropen Zustande drei Zustandsdiagramme ableiten, die sich durch die Form der Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation voneinander unterscheiden. Dieselben können nämlich die Schmelzpunkte beider Komponenten verbinden, ohne daß auf ihnen ein Maximum oder Minimum auftritt, oder auf den Verbindungslinien treten diese ausgezeichneten Punkte auf.

6a. Ein Maximum oder Minimum tritt nicht auf. Die Kurve des Beginns der Kristallisation muß bei lückenloser Mischbarkeit im anisotropen Zustande die Schmelzpunkte der beiden Komponenten in der Weise verbinden, daß auf ihr weder eine Diskontinuität noch ein Knick auftritt, und die Kurve des Endes der Kristallisation wird unterhalb der des Beginnes verlaufen (Fig. 73). Da die beiden Kurven sich bei den Schmelzpunkten der Komponenten treffen müssen, so werden die Abstände beider Kurven voneinander in der Richtung der Temperatur- und in der Richtung der Konzentrationsachse bei mittleren Konzentrationen in der Regel am größten sein. Es sind 3 Zustandsfelder voneinander zu unterscheiden: Das Feld 1 der homogenen Flüssigkeiten, das Feld 3 der homogenen Mischkristalle und das Feld 2 der heterogenen Zustände. Ein

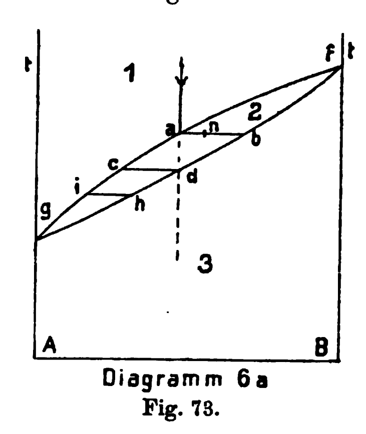


Diagramm 6a
Fig. 73.

Mischkristall, der in dieses Feld gebracht wird, spaltet sich in eine Flüssigkeit und einen Mischkristall, deren Mengen die Hebelbeziehung reguliert. So würde der Mischkristall der Zusammensetzung des Punktes *n* bei der Temperatur dieses Punktes in ein Gemenge der Flüssigkeit *a* und des Mischkristalles *b* zerfallen.

Kühlt man die Schmelze *a* ab, so bildet sich aus ihr beim Überschreiten der Kurve des Beginnes der Kristallisation der Mischkristall *b*. Dadurch wird aber die Schmelze *A*-reicher. Aus dieser Schmelze muß sich dann ein Mischkristall bilden, der ebenfalls *A*-reicher ist als die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle. Bei sinkender Temperatur werden sich die Zusammensetzungen der Schmelze und des Mischkristalles auf zwei verschiedenen Kurven bewegen, die der Schmelze auf der Kurve *ag* und die des neu ausgeschiedenen Mischkristalls auf der Kurve *bg*.

Man kann nun zwei Grenzfälle voneinander unterscheiden. Entweder tritt zwischen den nacheinander gebildeten Schichten der Mischkristalle keinerlei Wechselwirkung ein, oder durch Wechselwirkung folgt die Zusammensetzung des zuerst ausgeschiedenen Mischkristalls, unter Aufnahme von *A* aus der Schmelze, der Zusammensetzung des neu auf ihm gebildeten.

Ist das letztere der Fall, so wird die Kristallisation beendet sein, wenn die Mischkristallmasse die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze hat, also bei der Temperatur des Schnittpunktes *d* des Lotes von *a* auf die Konzentrationsachse mit der Kurve des Endes der Kristallisation. Die Zusammensetzung des letzten Schmelzrestes würde dann durch den Punkt *c* gegeben sein. Diese Art der Kristallisation würde den Gleichgewichtsbedingungen entsprechen, weil die ganze Masse der entstandenen Mischkristalle ein und dieselbe Zusammensetzung hat.

Wenn das aber nicht der Fall ist, so werden die Schmelzen im Vergleich zum vorigen Kristallisationsverlauf bei derselben Temperatur *A*-reicher sein, und das Ende der Kristallisation würde daher erst bei einer tieferen Temperatur eintreten. Da der letzte Schmelzrest *i* *A*-reicher als der Schmelzrest *c* ist, so wird auch der aus *i* gebildete Mischkristall *h* *A*-reicher als die ursprüngliche Schmelze *a* sein.

Bei langsamer Abkühlung werden die *A*-Moleküle die gebildeten Mischkristalle leichter vollständig durchdringen, als bei schneller Abkühlung. Daher wird mit wachsender Abkühlungsgeschwindigkeit das Temperaturintervall vom ersten Grenzwert *ad* bis zu einem

zweiten *ah* zunehmen. Dabei wird sich aber auch in der Struktur der Mischkristalle eine Änderung zeigen. Bei schneller Abkühlung entstehen Schichtkristalle, deren Kern am höher schmelzenden Stoff *B*-reicher ist als die peripheren Schichten. Bei langsamer Abkühlung nehmen diese Konzentrationsunterschiede ab. In der Regel bleiben aber auch bei langsamer Kühlung doch noch Konzentrationsdifferenzen der einzelnen Schichten bestehen, die bei Metallen durch Ätzen leicht sichtbar gemacht werden können, da die Lösungsgeschwindigkeit der beiden Komponenten eines Mischkristalles verschieden ist. Erhitzt man ein aus Schichtkristalliten bestehendes Konglomerat auf eine Temperatur, die 10 bis 50° unter der Kurve des Endes der Kristallisation liegt, so werden die Schichtkristallite in der Regel, wie das Ätzbild lehrt, in sich und wahrscheinlich auch unter sich homogen.

6b und 6c. Wenn auf der Kurve des Beginnes der Kristallisation ein Maximum oder ein Minimum auftritt, so berührt die Kurve des Endes der Kristallisation die des Beginnes in dem Punkte des Maximums oder Minimums (Fig. 74 und 75).

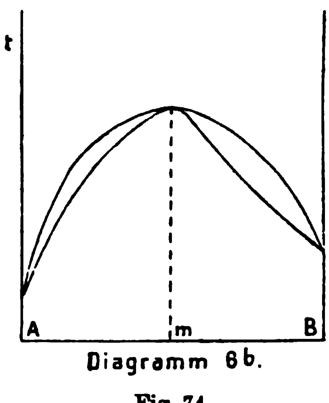


Fig. 74.

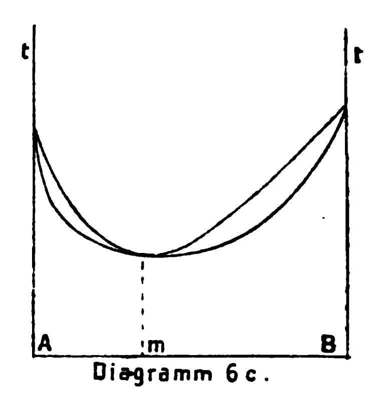


Fig. 75.

Vorausgesetzt ist, daß die Kristallisation sich in der Weise vollzieht, daß die Gesamtmenge der gebildeten Kristalle sich in jedem Augenblick mit der Schmelze bezüglich ihrer Zusammensetzung im Konzentrationsaustausch befindet, wie es die Gleichgewichtsbedingungen verlangen. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so wird die Kurve des Endes der Kristallisation die des Beginnes in ihrem Maximal- oder Minimalpunkt nicht berühren, sondern unterhalb dieser Punkte liegen. Die Berührung der Kurven des Be-

ginnes und des Endes der Kristallisation im Maximal- und Minimalpunkt ist eine Folge des Satzes, daß der Mischkristall mehr von der Komponente, durch deren Zusatz die Temperatur des Beginnes der Kristallisation erhöht wird, enthält als die Schmelze.

Betreffs der Struktur der Kristallite, aus denen die betreffenden Konglomerate bestehen, hat man zu erwarten, daß im Falle eines Maximums in den Konglomeraten mit mehr B, als dem Punkte m entspricht, das Innere der Kristallite A-reicher als ihre peripheren Schichten sein wird. In den Konglomeraten mit weniger B, als dem Punkte m entspricht, wird das Innere der Kristallite B-reicher als ihre peripheren Schichten sein. Im Falle eines Minimums auf der Kurve des Beginnes der Kristallisation kehren sich diese Beziehungen um.

7. Wenn die beiden Stoffe im anisotropen Zustande nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, in der Reihe der Mischkristalle also eine Mischungslücke auftritt, so haben wir zwei verschiedene Diagramme, je nachdem die Kurven des Beginnes der Kristallisation sich unterhalb des Schmelzpunktes der tiefer schmelzenden Komponente oder bei einer Temperatur zwischen den Schmelzpunkten beider Komponenten schneiden.

Die Kurven des Beginnes der Kristallisation schneiden sich unterhalb der Schmelzpunkte beider Komponenten (Fig. 76).

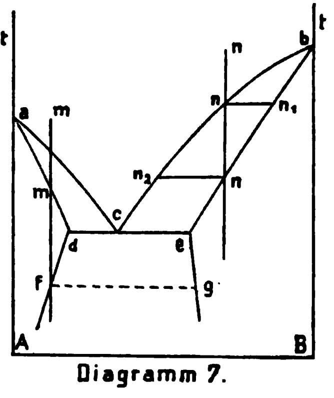


Diagramm 7.
Fig. 76.

Bei der Temperatur dieses Schnittpunktes ist die Schmelze c im Gleichgewicht mit den beiden gesättigten Mischkristallen d und e. Bei gleichzeitiger Ausscheidung von d und e in Mengen, die der Hebelbeziehung entsprechen, bleibt die Zusammensetzung der Schmelze c unverändert. Deshalb kristallisiert die Schmelze c ohne Änderung ihrer Zusammensetzung vollständig bei konstanter Temperatur.

Durch den Punkt c müssen die beiden Kurven bc und ac des Beginnes der Kristallisation gehen, und die beiden Punkte d und e müssen auf zwei Kurven ad und be liegen, die das Ende der Kristallisation angeben.

Die Kristallisation einer Schmelze n, deren Zusammensetzung

nicht in die Mischungslücke *de* fällt, vollzieht sich wie im Falle 6a, indem sich aus der Schmelze *n* zuerst der Mischkristall n_1 ausscheidet; wenn diese Mischkristalle bei der Abkühlung in der Weise wachsen, daß sie in jedem Moment mit der Schmelze im Gleichgewicht sind, so haben sie zum Schluß die Zusammensetzung *n* und der Rest der Schmelze die Zusammensetzung n_2. Fällt die Zusammensetzung der Schmelze in die Mischungslücke *de*, so tritt nach primärer Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles *e* oder *d* die eutektische Kristallisation unter gleichzeitiger Ausscheidung von *d* und *e* ein.

Bei der Temperatur der eutektischen Kristallisation sind die beiden gesättigten Mischkristalle *d* und *e* nicht nur mit der Schmelze *c*, sondern auch untereinander im Gleichgewicht. Nachdem zum Schluß der Kristallisation die Schmelze *c* verschwunden ist, bleibt das Gleichgewicht zwischen den beiden gesättigten Mischkristallen auch bei tieferen Temperaturen bestehen. Die Zusammensetzungen der im Gleichgewicht miteinander befindlichen Mischkristalle werden bei jeder Temperatur durch zwei Punkte bestimmt; die eine Reihe dieser Punkte verbindet die Linie *df*, die andere die Linie *eg*. Wenn die Löslichkeit von *B* in *A* und von *A* in *B* mit sinkender Temperatur abnimmt, wie das bei Flüssigkeiten oder einer Flüssigkeit und einer Kristallart in der Regel der Fall ist, so erweitert sich die Mischungslücke mit sinkender Temperatur, indem dann die beiden Linien *df* und *eg* in der Richtung zu tieferen Temperaturen hin divergieren.

Die Erweiterung der Mischungslücke mit sinkender Temperatur hat für eine Reihe von Mischkristallen eine Strukturänderung zur Folge, indem sich in den Mischkristallen *m* Lamellen des gesättigten *B*-reichen Mischkristalles von der Zusammensetzung des Punktes *g* bilden. Wenn diese Entmischung eintritt, so hat man sechs Legierungsreihen verschiedener Struktur, wenn dieselbe nicht eintritt, nur vier Reihen. Im ersten Fall hat man, ausgehend vom reinen Metall *A*, eine Reihe von Konglomeraten, bestehend aus in und unter sich homogenen Kristalliten, deren Gehalt an *B* zunimmt, darauf eine Reihe von Konglomeraten, deren Kristallite bei höherer Temperatur homogen sind, die aber bei tieferen Temperaturen durch jene Entmischung inhomogen werden. Dieser Reihe folgt die dritte, enthaltend primär gebildete, gesättigte Mischkristalle *d*, umgeben vom Eutektikum; in diesen Strukturelementen kann Entmischung im anisotropen Zustande zu beobachten sein. Die vierte Reihe

wird der dritten, die fünfte der zweiten und die sechste der ersten analog sein.

Durch Abschrecken der Konglomerate, die nur partiell entmischte Mischkristalle enthalten, von einer bekannten Temperatur ist es möglich, die Temperaturen zu bestimmen, bei denen die betreffenden Kristallite sich zu entmischen beginnen, und dadurch die Koordinaten der Linien *df* und *eg* angenähert zu bestimmen.

8. Die Kurven des Beginnes der Kristallisation schneiden sich bei einer Temperatur, die zwischen den Schmelzpunkten der beiden Komponenten liegt (Fig. 77).

Bei dieser Temperatur sind zwei gesättigte Mischkristalle mit ein und derselben Schmelze und daher auch untereinander im Gleichgewicht. Bei Wärmeentziehung entsteht aus dem gesättigten Mischkristall *e* und der Schmelze *c* der gesättigte Mischkristall *d*, und bei Wärmezufuhr spaltet sich dieser in die Schmelze *c* und den Mischkristall *e*. Die Mischungslücke wird also durch *de* dargestellt; durch ihre Endpunkte *d* und *e* werden die Linien des Endes der Kristallisation gehen. Da die beiden Mischkristalle *d* und *e* miteinander im Gleichgewicht sind, so wird in die Punkte *d* und *e* noch je eine Linie treffen, welche die Zusammensetzungen der gesättigten Mischkristalle bei verschiedenen Temperaturen angibt.

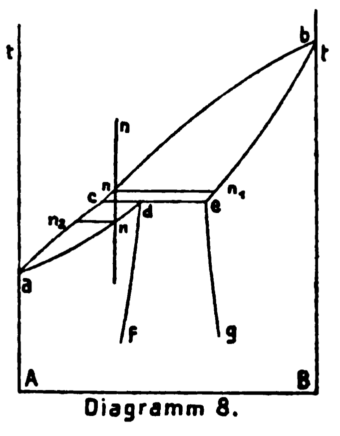


Diagramm 8.

Fig. 77.

Die Kristallisation einer Schmelze *n*, deren Zusammensetzung zwischen die Punkte *c* und *d* fällt, vollzieht sich in folgender Weise. Zuerst scheidet sich aus ihr der Mischkristall n_1 aus, der sich bei sinkender Temperatur in den Mischkristall *e* verwandelt. Dieser wandelt sich dann bei konstanter Temperatur durch Einwirkung der Schmelze *c* in den Mischkristall *d* um. Schließlich wird bei sinkender Temperatur aus *d* sich der Mischkristall *n* bilden, der bei der Temperatur des Endes der Kristallisation mit der Schmelze n_2 im Gleichgewicht ist.

Das Diagramm 7 ist mit dem Diagramm 1 nahe verwandt und das Diagramm 8 mit dem Diagramm 3. Beim Diagramm 1 wurde die Annahme gemacht, daß aus den flüssigen Mischungen die Komponenten als chemisch homogene Kristalle sich ausscheiden. Diese

Annahme trifft nun genau wohl nie zu, doch kann sie so weit zutreffen, daß in den Kristallen der einen Komponente die andere analytisch nicht mehr nachweisbar ist; so kristallisiert aus gefärbtem Wasser häufig farbloses Eis. Bei den Metallen kristallisieren aus binären flüssigen Mischungen chemisch homogene oder fast homogene Kristalle eines oder beider Metalle nur sehr selten. So enthält das aus Zn–Cd-Schmelzen kristallisierende Zn nicht über 0.5% Cd und das aus solchen Schmelzen kristallisierende Cd ebenfalls nicht mehr als 0.5% Zn[1], doch könnte der Cd- bzw. Zn-Gehalt dieser Kristalle noch erheblich geringer sein.

B. Die Flächen des Wärmeinhaltes binärer Mischungen.

Die Flächen, welche den Wärmeinhalt eines Gemenges zweier Stoffe im flüssigen und kristallinischen Zustande in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Mischung darstellen, sind aus vier Arten von Flächen, denen der vollständig flüssigen Mischungen, denen der vollständig kristallisierten Konglomerate und den Flächen, welche sich auf den Wärmeinhalt von Gemengen flüssiger Mischungen mit ein oder zwei Kristallarten beziehen, zusammengesetzt. Über die Gestalt dieser Teilflächen orientieren wir uns an ihren Schnitten senkrecht zur Temperatur- und Konzentrationsachse.

Die Mischungswärme zweier Flüssigkeiten ist im Vergleich zu ihrer Kristallisationswärme in der Regel zu vernachlässigen. Die Schnitte durch die Fläche des Wärmeinhalts senkrecht zur Temperaturachse sind, wenn die Mischungswärme Null ist, gerade Linien.

Wenn die spezifische Wärme der beiden Komponenten im flüssigen Zustande von der Temperatur unabhängig ist, oder ihr langsames Ansteigen mit der Temperatur innerhalb des in Frage kommenden Temperaturintervalls zwischen dem höchsten Schmelzpunkte und dem tiefste eutektischen Punkte zu vernachlässigen ist, so sind auch die Schnitte senkrecht zur Konzentrationsachse durch die Wärmefläche der flüssigen Mischungen Gerade. Die Fläche des Wärmeinhalts der flüssigen Mischungen entsteht, wenn diese vereinfachenden Annahmen zutreffen, durch Gleiten einer Geraden auf den beiden Isobaren des Wärmeinhalts der flüssigen Komponenten; die Projektion dieser Geraden auf die Konzentrations-Temperaturebene ist

[1] Hindrichs, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **55**, 415 (1907).

immer senkrecht zur Temperaturachse gerichtet. Wenn die spezifischen Wärmen der beiden flüssigen Komponenten verschieden sind, so entsteht durch diese Bewegung die Fläche eines hyperbolischen Paraboloids. Die Schnitte senkrecht zur Achse des Wärmeinhalts sind dann hyperbolische Kurven. Wenn die beiden spezifischen Wärmen einander gleich sind, so werden auch diese Schnitte senkrecht zur Achse des Wärmeinhalts Gerade, und die Fläche des Wärmeinhalts der flüssigen Mischungen wird eine Ebene.

Über die Form der Wärmeflächen der vollständig kristallisierten Konglomerate ergibt sich folgendes:

Für Mischkristalle gilt, nach den von E. Sommerfeldt[1] untersuchten Fällen zu urteilen, ebenfalls die Regel, daß die Mischungswärme gegenüber der Schmelzwärme vernachlässigt werden kann. Bei konstanter Temperatur wird sich also auch hier der Wärmeinhalt linear mit der Konzentration ändern. Wenn die Mischungswärme bei der Bildung von Mischkristallen verschwindend klein ist, so wird auf den Isothermen des Wärmeinhalts bei der Konzentration des gesättigten Mischkristalls ein Knick nicht zu finden sein. Eine Isotherme wird dann über das ganze Konzentrationsgebiet, das der Mischkristalle und das zweier Kristallarten, durch eine Gerade dargestellt, da der Wärmeinhalt von Kristallkonglomeraten, die aus zwei Kristallarten bestehen, immer eine lineare Funktion der Zusammensetzung sein wird.

Wenn nach H. Kopp der Wärmeinhalt einer kristallisierten Verbindung gleich ist der Summe des Wärmeinhalts der in ihr enthaltenen Komponenten, so wird auf den Isothermen des Wärmeinhalts bei der Zusammensetzung der Verbindung ein Knick nicht auftreten. Der Wärmeinhalt der kristallisierten Konglomerate würde also, gleichgültig, ob in denselben Verbindungen oder Mischkristalle oder nur die reinen Komponenten auftreten, bei konstanter Temperatur eine lineare Funktion der Konzentration sein. Die Fläche des Wärmeinhalts des vollständig kristallisierten Konglomerates würde also unter jenen Voraussetzungen durch Gleiten einer Geraden auf den beiden Isobaren des Wärmeinhaltes der beiden Komponenten entstehen, wobei während ihrer gleitenden Bewegung ihre Projektion auf die Temperatur-Konzentrationsebene immer senkrecht zur Temperaturachse gerichtet ist. Sind die Isobaren des Wärmeinhalts der beiden Komponenten Gerade, ihre spezifischen Wärmen also

[1] *Neues Jahrbuch f. Miner. u. Geol.* 1900, II.

unabhängig von der Temperatur, so ist die durch das Rollen entstandene Fläche wiederum ein hyperbolisches Paraboloid.

Der Winkel, unter dem die Isobare des Wärmeinhalts einer flüssigen Komponente oder Verbindung zur Temperaturachse geneigt ist, ist stets größer als der entsprechende Winkel für die kristallisierte Komponente oder Verbindung. Denn die spezifische Wärme ist für einheitliche Stoffe im flüssigen Zustande bei derselben Temperatur stets größer als die spezifische Wärme des kristallisierten Stoffes.[1] Daß diese Regel auch für Mischungen gilt, ist sehr wahrscheinlich.

Die Flächen, deren Punkte den Wärmeinhalt der im Gleichgewicht befindlichen Gemenge einer Kristallart mit einer Flüssigkeit darstellen, kann man sich ebenfalls immer durch Gleiten einer Geraden entstanden denken. Diese Gerade gleitet auf zwei Raumkurven: der Kurve, auf der sich der Wärmeinhalt der betreffenden Kristallart mit der Temperatur ändert, und einer Kurve auf der Fläche des Wärmeinhalts der flüssigen Mischungen, nämlich der Verbindungslinie ihrer Schnittpunkte mit den Senkrechten, die auf der Konzentrations-Temperaturebene in den Punkten der Kurve des Gleichgewichtes des betreffenden Kristalls mit einer Schmelze errichtet sind. Beim Gleiten bewegt sich die Gerade in der Weise im Raum, daß ihre Projektion auf der Konzentrations-Temperaturebene beständig senkrecht auf der Temperaturachse steht. Bei konstanter Temperatur ändert sich der Wärmeinhalt der Gemenge einer Kristallart und der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit linear mit der Gesamtzusammensetzung vom Wärmeinhalt des Kristalls bis zum Wärmeinhalt der Flüssigkeit, und da das für jede Temperatur gilt, so entsteht die Fläche des Wärmeinhalts dieser Gemenge in der beschriebenen Weise.[2]

Schließlich sind die Flächen, auf denen sich der Wärmeinhalt der nonvarianten Systeme ändert, Ebenen, welche senkrecht zur Temperaturachse stehen. Ihre Form ist die eines Dreiecks, dessen untere Seite mit der geraden Isotherme der aus zwei Kristallarten bestehenden Konglomerate zusammenfällt, und dessen beide andern Seiten mit je zwei in der beschriebenen Art gleitenden Geraden tiefster (z. B. Fig. 80a, Linie db_1 und ce_1), eventuell auch höchster (Fig. 80a, Linie de und Fig. 85a, Linie cd) Temperatur identisch sind.

[1] *Kristallisieren und Schmelzen*, S. 41.

[2] Siehe hierüber R. Hollmann, *Ann. der Physik* [4], **13**, **325** **(1904)**.

Diese allgemeinen Regeln wollen wir nun zur Konstruktion der Wärmeflächen für die speziellen Fälle verwerten. Neben der Photographie der Fläche des Wärmeinhalts findet man das Zustandsdiagramm auf der Temperatur-Konzentrationsebene (t, x); auf den beiden einander entsprechenden Figuren sind die Hauptpunkte mit denselben Buchstaben bezeichnet, wodurch der Einblick in die Beziehungen des Zustandsdiagramms zur Wärmefläche erleichtert wird.

1. Die Fläche des Wärmeinhalts für den Fall, daß die flüssigen Komponenten A und B in allen Verhältnissen mischbar sind, während ihre Kristalle sich nicht mischen, gibt Fig. 78a. Das Zustandsdiagramm auf der xt-Ebene ist in Fig. 78b dargestellt. Der Wärme-

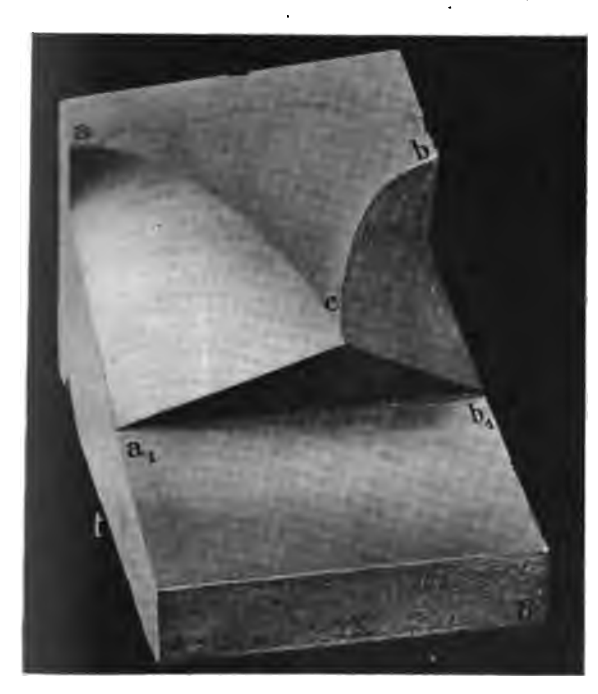


Fig. 78a.

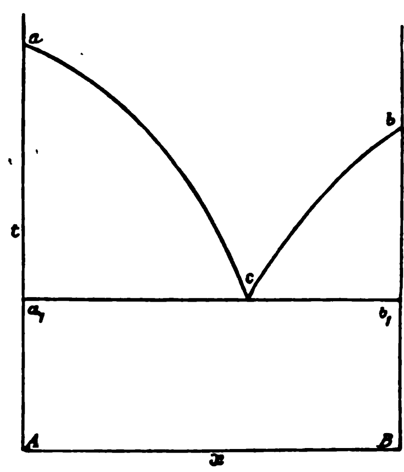


Fig. 78b.

inhalt von B ist hier bei derselben Temperatur größer als der Wärmeinhalt von A. Für diesen Fall ist nicht nur die Existenz der beiden Kurven des Beginns der Kristallisation ac und bc, sondern auch die diskontinuierliche Änderung des Wärmeinhalts bei der eutektischen Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration charakteristisch. Die senkrechten Abstände der Geraden a_1c und b_1c von der Geraden a_1b_1, Fig. 78a, geben diese Änderungen des Wärmeinhalts bei der eutektischen Kristallisation wieder, und zwar für die Gewichtseinheit der verschiedenen Mischungen.

2. Wenn die beiden Komponenten eine Verbindung $A_m B_n$ bilden, welche zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt, so wird die Fläche des Wärmeinhalts durch Fig. 79a und das Zustands-

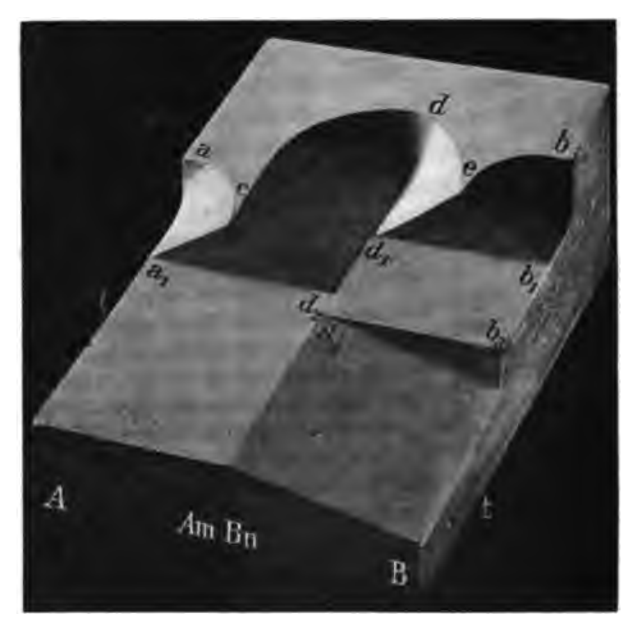


Fig. 79a.

diagramm durch Fig. 79b dargestellt. Beim Schmelzpunkt der Verbindung $A_m B_n$ ändert sich wie bei der reinen Komponente der Wärmeinhalt diskontinuierlich. Die Zusammensetzung der Verbindung ist nicht nur durch die Lage des Maximums auf der Kurve des Beginns der Kristallisation von $A_m B_n$ bestimmt, sondern noch schärfer dadurch, daß bei der Konzentration $A_m B_n$ die Wärmemengen der eutektischen Kristallisation der eutektischen Schmelzen c und e Null werden.

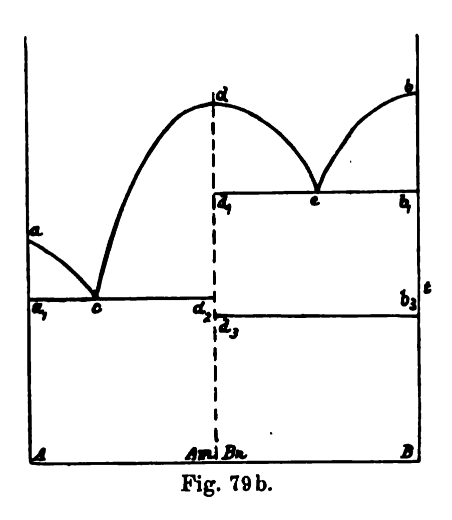


Fig. 79b.

Ferner ist hier die Annahme gemacht, daß die Komponente B bei b_3 einen Umwandlungspunkt hat. Bei dieser Temperatur ändert sich

der Wärmeinhalt von B diskontinuierlich, und diese Änderung wird man in allen Konglomeraten, welche die Kristallart B enthalten, wiederfinden. Der Betrag dieser diskontinuierlichen Änderung des Wärmeinhalts wird bei der Konzentration B seinen höchsten Betrag haben und bei der Konzentration $A_m B_n$ Null werden. Im Modell Fig. 79a ist der Wärmeinhalt der Verbindung $A_m B_n$ etwas größer angenommen worden, als er sich nach der Koppschen Regel ergeben würde.

3. Es kommt nicht selten vor, daß die Verbindung $A_m B_n$ nicht zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt, sondern in die Kristallart B und eine Schmelze von der Zusammensetzung d zerfällt. Bei der Abkühlung bildet sich dann wieder aus B und d die Verbindung bei



Fig. 80a.

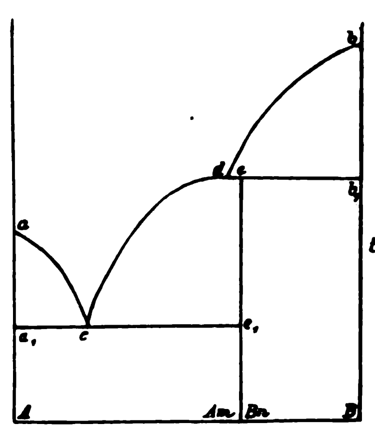


Fig. 80b.

ihrer Schmelztemperatur. Das Modell Fig. 80a bezieht sich auf diesen Fall, die Horizontale deb_1 (Fig. 80b) ist die Projektion des Dreiecks deb_1, welches senkrecht auf der xt-Ebene und senkrecht zur t-Achse steht. Die diskontinuierlichen Änderungen des Wärmeinhalts, welche bei dieser Temperatur durch die Reaktion von B mit d unter Bildung von $A_m B_n$ eintreten, werden durch die Abstände der beiden Dreiecksseiten de und eb_1 von der Dreiecks-

seite db_1 in der Richtung der Wärmeachse gegeben. Der größte von diesen Werten liegt bei der Konzentration $A_m B_n$. Die Fläche $edce_1$ entsteht, wie die anderen Flächen des Wärmeinhalts eines Gemenges einer Kristallart und einer Reihe flüssiger Mischungen, durch Gleiten einer Geraden, de (ce_1), welche einerseits die Raumkurve cd und anderseits die Gerade ee_1 berührt. Der Eckpunkt e des Dreiecks deb_1 muß bei der Zusammensetzung der Verbindung $A_m B_n$ liegen, weil das eine Ende der Geraden de auf der Geraden ee_1 gleitet, welche der Zusammensetzung $A_m B_n$ entspricht.

Bei der Ausführung dieses Modells ist die Annahme gemacht, daß bei derselben Temperatur der Wärmeinhalt der Verbindung größer ist, als sich derselbe aus dem Wärmeinhalt ihrer Komponenten nach der Mischungsregel berechnet. Infolgedessen schneiden sich die beiden Ebenen des Wärmeinhalts der kristallisierten Konglomerate, welche aus A und $A_m B_n$ und aus $A_m B_n$ und B bestehen, in der Geraden $e_1 e_2$.

4. Die geschmolzenen Komponenten A und B sind in einem gewissen Temperaturintervall nicht in allen Verhältnissen miteinander mischbar, aus den flüssigen Mischungen kristallisieren reines A und B; eine kristallisierende Verbindung tritt nicht auf (Fig. 81a und 81b). Wenn die Mischungswärme von flüssigem A und B durchweg Null ist, so wird der Teil der Wärmefläche, welcher sich auf die heterogenen Flüssigkeitsgemische bezieht, in die Wärmefläche der homogenen Mischungen fallen. Um diese beiden Teile der Wärmefläche der flüssigen Mischungen zu unterscheiden, ist hier die Mischungswärme im flüssigen Zustande nicht vernachlässigt. Errichtet man in den Punkten der Kurve cke (Fig. 81b) Senkrechte, so stellen ihre Schnittpunkte mit der Fläche des Wärmeinhalts die Raumkurve cke (Fig. 81a) dar. Läßt man auf der so entstandenen, räumlichen Kurve eine Gerade, deren Endpunkte je einen Ast dieser Kurve berühren, so gleiten, daß ihre Projektion auf die xt-Ebene immer senkrecht zur t-Achse gerichtet ist, so erhält man eine Fläche, welche von der Kurve cke begrenzt ist. Diese Wärmefläche der heterogenen Mischungen ist eine Ebene, wenn die Kurve cke in einer Ebene liegt. Das wird nur in erster Annäherung zutreffen; in dem gewählten Maßstabe der Darstellung wird sich aber die Fläche cke von einer Ebene häufig nicht merklich unterscheiden. Die Isothermen der Wärmefläche homogener Mischungen sind jedenfalls in der Nähe der räumlichen Kurve cke

konkav zur xt-Ebene gekrümmt, denn nur bei dieser Form wird dem Prinzip von Le Chatelier genügt. Der Wärmeinhalt der



Fig. 81 a.

unterkühlten homogenen Mischungen ist dann bei derselben Temperatur größer als der Wärmeinhalt des heterogenen Gemenges, und bei der Entmischung wird während der Abkühlung Wärme frei.

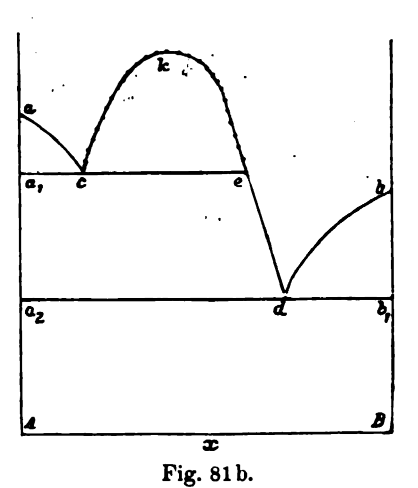


Fig. 81 b.

Die Änderung des Wärmeinhalts bei der Temperatur der Horizontalen a_1ce (Fig. 81 b) ist für die Lösung c am größten von allen Lösungen, aus denen A in Gegenwart zweier flüssiger Schichten kristallisiert, und wird bei reinem A und bei der Konzentration der zweiten Flüssigkeitsschicht, e, Null. Hierdurch sind die Konzentrationen der beiden Flüssigkeitsschichten c und e,

welche mit dem Kristalle A im Gleichgewichte sind, bestimmt. Die Abhängigkeit der diskontinuierlichen Änderung des Wärmeinhalts bei der eutektischen Kristallisation auf der Geraden $a_2 b_1$ von der Konzentration ist dieselbe wie im Falle 1.

Die Kristallisation binärer Schmelzen zu lückenlosen Reihen von Mischkristallen und solchen mit Lücken hat bekanntlich H. W. Bakhuis Roozeboom[1] klargelegt. Die Kenntnis dieser grundlegenden Abhandlung vorausgesetzt, können wir uns betreffs des Wärmeinhalts dieser Systeme kurz fassen.

5. Das Modell Fig. 82a und das Zustandsdiagramm Fig. 82b beziehen sich auf den Fall der Kristallisation einer lückenlosen Reihe von



Fig. 82a.

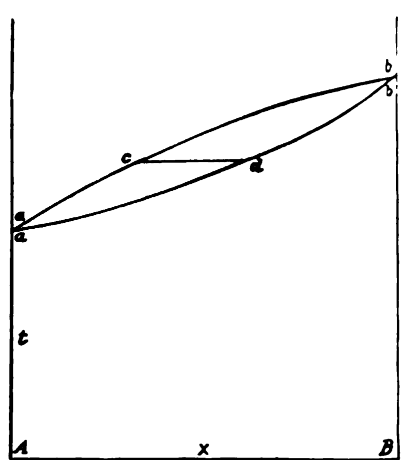


Fig. 82b.

Mischkristallen, bei dem die Temperaturen des Beginns der Kristallisation zwischen denen der Komponenten liegen. Die Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation *acb* und *adb* trennen das Feld heterogenen Gleichgewichts von den Feldern homogener Flüssigkeiten und homogener Kristallkonglomerate. Die Fläche des Wärmeinhalts in diesem Gebiete entsteht in folgender Weise. Man errichtet in den Punkten der Kurve *acb*, Fig. 82b, Senkrechte zur xt-Ebene; die Schnittpunkte dieser Senkrechten mit der Fläche des

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **30**, 385 (1899).

Wärmeinhalts der flüssigen Mischungen ergeben die Raumkurve *acb*, Fig. 82a. In ganz analoger Weise entsteht die Raumkurve *adb*.

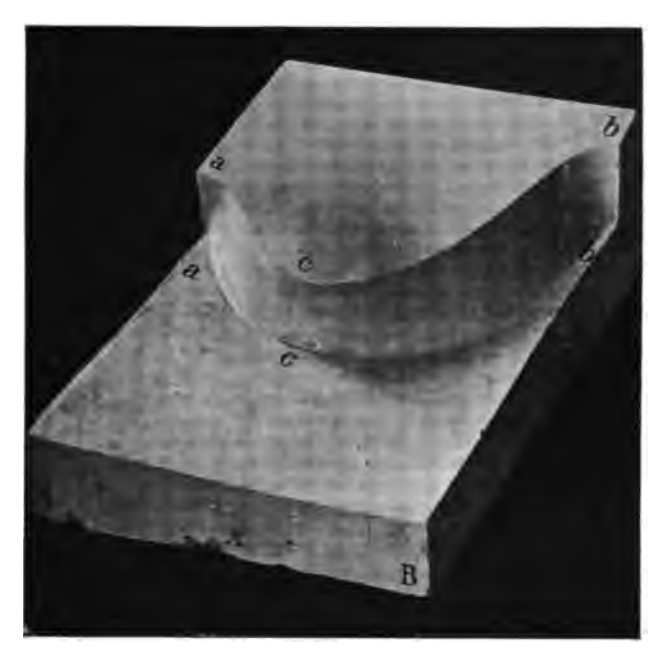


Fig. 83a.

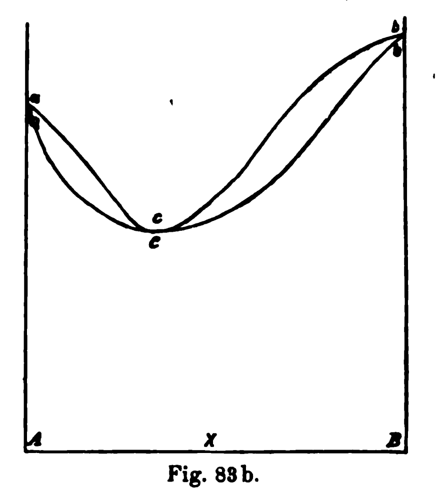


Fig. 83b.

Läßt man nun eine Gerade auf den beiden Kurven *acb* und *adb* (Fig. 82a) in der Weise gleiten, daß während ihrer Bewegung ihre Projektion auf der xt-Ebene stets senkrecht zur t-Achse gerichtet ist, so entsteht die gesuchte Fläche *acbbda*, Fig. 82a.

Diese Wärmefläche ist der Volumenfläche, welche für diesen Fall schon früher von R. Hollmann[1] konstruiert ist, ganz ähnlich. Überhaupt können die Flächen des Wärmeinhalts auch dazu dienen, um sich über die entsprechende Volumenfläche zu informieren, wenn die in dem

[1] *Ann. der Physik* [4], 18, 325 (1904).

Systeme auftretenden Kristallarten unter Volumenvergrößerung schmelzen. Der Annahme, daß die Mischungswärme Null, und



Fig. 84a.

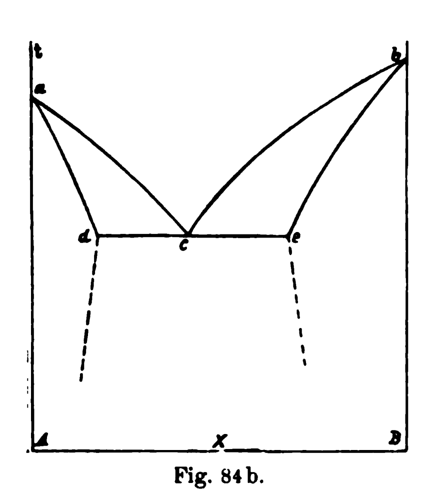


Fig. 84b.

daß die spezifische Wärme unabhängig von der Temperatur ist, entsprechen die analogen Annahmen, daß die Volumenänderung bei der Mischung Null ist, und daß der Ausdehnungskoeffizient sich mit der Temperatur nicht ändert.

6. Die Wärmefläche für den Fall einer lückenlosen Mischkristallreihe, bei dem die Kurve des Beginns der Kristallisation ein Minimum hat, ist in Fig. 83a und b dargestellt. Im Minimum der Kurve des Beginns der Kristallisation ändert sich wie bei den Komponenten der Wärmeinhalt diskontinuierlich. Im entsprechenden Fall, in dem ein Maximum

auf der Kurve des Beginns der Kristallisation vorhanden ist, liegen die Verhältnisse ganz analog.



Fig. 85 a.

Beim Auftreten einer Mischungslücke sind zwei Fälle zu unterscheiden. Die Kurven des Beginns der Kristallisation fallen entweder von den Schmelzpunkten der Komponenten zu einem eutektischen Punkt (Typus 5, Roozeboom), oder sie verlaufen in der Richtung der Verbindungslinie der Schmelzpunkte der Komponenten (Typus 4, Roozeboom).

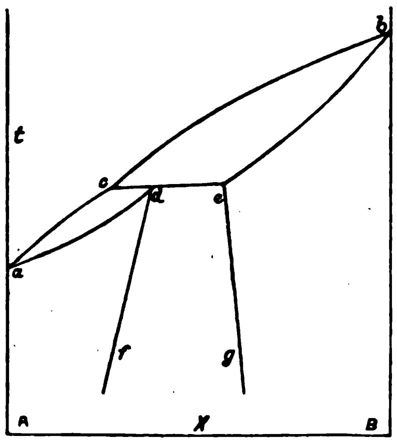


Fig. 85 b.

7. Beim Typus 5 Roozebooms liegen die Verhältnisse, wie es das Modell Fig. 84 a und das Zustandsdiagramm Fig. 84 b beschreiben. Die Mischungslücke bei der Temperatur des eutektischen Punktes *c* ist dadurch be-

stimmt, daß die lotrechten Abstände der beiden Dreiecksseiten *dc* und *ec* von der Seite *de* in den Punkten *d* und *e* Null werden. Die Grenzen der Mischungslücke bei tieferen Temperaturen sind auf der Wärmefläche nicht angedeutet.

8. Fig. 85a und 85b geben die Wärmefläche und das Zustandsdiagramm für den zweiten Fall. Bei der Temperatur der Horizontalen *cde* (Fig. 85) bildet sich bei Wärmeentziehung aus der Schmelze *c* und dem Mischkristall *e* der Mischkristall *d*. Die diskontinuierlichen Wärmeänderungen, welche diese Reaktion begleiten, sind durch die Abstände der Geraden *ce* von den beiden Dreiecksseiten *cd* und *de* parallel der Wärmeachse gegeben. Diese Wärmeänderungen haben ihren höchsten Wert im Punkte *d* und werden in den Punkten *c* und *e* Null. Die beiden Kurven *df* und *eg* sind die Grenzen der Mischungslücke, welche sich mit abnehmender Temperatur vergrößert. Ist die Bildungswärme der Mischkristalle nicht zu vernachlässigen, so liegt die Wärmefläche der Gemenge beider gesättigten Mischkristalle zwischen den beiden Grenzkurven *df* und *eg* nach dem Prinzip von Le Chatelier immer etwas tiefer als die Wärmefläche der in diesem Gebiete instabilen homogenen Mischkristalle. (Vgl. S. 168).

C. Die thermische Analyse.

Aus den Flächen des Wärmeinhalts können die Änderungen des Wärmeinhalts einer flüssigen Mischung bei ihrer Abkühlung abgeleitet werden. Die Schnittkurven senkrecht zur Konzentrationsachse und parallel zur Temperaturachse durch die Flächen des Wärmeinhalts besitzen Knicke bei den Temperaturen, bei welchen die Ausscheidung einer Kristallart beginnt, und zweierlei Arten von Diskontinuitäten; die eine derselben, die eutektische, findet sich bei Temperaturen der Ausscheidung zweier Kristallarten und ist einer Reihe von Mischungen gemeinsam; die andere findet sich nur bei vereinzelten Konzentrationen, bei denen die Zusammensetzung einer Kristallart gleich der ihrer Schmelze ist, also bei den Komponenten, bei einem Teil von Verbindungen und bei einem Mischkristall maximalen oder minimalen Schmelzpunktes. Beobachtet man während der Abkühlung der Schmelzen ihre Temperatur, so werden auf ihren Abkühlungskurven, welche die Temperatur der Schmelzen in Abhängigkeit von der Zeit darstellen, bei den Temperaturen der Knicke jener Schnittkurven ebenfalls Knicke auftreten, bei denen die Temperatur langsamer als zuvor sinkt, weil

bei der Ausscheidung einer Kristallart Wärme frei wird. Bei den Temperaturen der Diskontinuitäten auf jenen Schnittkurven werden sich auf den Abkühlungskurven Haltepunkte bilden, weil der Wärmeinhalt bei diesen Temperaturen diskontinuierlich abnimmt. Die Zeitdauer dieser Haltepunkte wird proportional der Größe der diskontinuierlichen Änderung des Wärmeinhalts sein und daher mit der Zusammensetzung der Schmelze sich in derselben Weise ändern, wie die diskontinuierlichen Änderungen des Wärmeinhalts. Stellt man die Zeitdauer der Haltepunkte in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dar, so werden ihre Enden auf den Seiten eines Dreiecks liegen, dessen Grundlinie die Konzentrationsachse ist. Man braucht also nur für eine hinreichende Anzahl von Schmelzen verschiedener Zusammensetzung Abkühlungskurven zu beobachten, um sich aus ihnen eine Vorstellung über die Gestalt der Fläche des Wärmeinhalts und damit auch über das dieser Fläche entsprechende Zustandsdiagramm machen zu können. Hierauf beruht ein Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, gesättigter Mischkristalle und doppelt gesättigter flüssiger Lösungen, die mit zwei Kristallarten oder mit einer Kristallart und einer anderen flüssigen Lösung im Gleichgewicht sind.

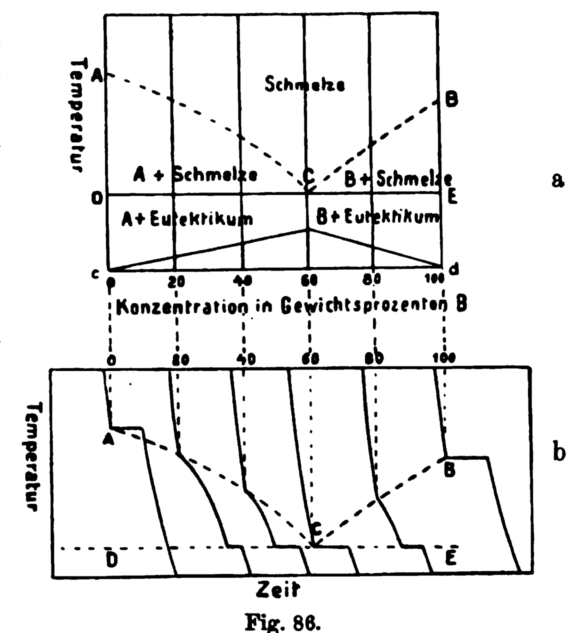


Fig. 86.

Ein Beispiel wird genügen, um dieses Verfahren zu illustrieren. In Fig. 86b sind für eine Reihe von flüssigen Mischungen der Stoffe A und B Abkühlungskurven gezeichnet. Fügt man die Temperaturen des Beginns der Kristallisation, die der Knicke auf den Abkühlungskurven, in die Temperatur-Konzentrationsebene des Zustandsdiagrammes, Fig. 86a, ein, so erhält man die beiden Kurven AC und BC, welche diese

Punkte verbinden. Trägt man ferner senkrecht zur Konzentrationsachse, Fig. 86a, die Zeitdauer der Haltepunkte auf, so liegen die Enden der ihnen entsprechenden Senkrechten auf den Seiten des Dreiecks über der Konzentrationsachse *cd*. Würde man sich damit begnügen, die Temperaturen des Beginns der Kristallisation zu bestimmen, wie das vor Einführung der thermischen Analyse der Fall war, so könnte ein eventueller Knick auf einer der beiden Kurven *AC* oder *BC* leicht übersehen werden. Damit wäre aber auch die Existenz einer Verbindung übersehen, wenn es sich nicht um ein Zustandsdiagramm der Art 1 (S. 139) sondern der Art 3 (S. 145) handelt. Vor einem solchen Übersehen wird aber der Beobachter geschützt, wenn er nicht nur den Beginn, sondern besonders sorgfältig das Ende der Kristallisation berücksichtigt. Da in unserem Falle, Fig. 86, die Zeitdauer der Haltepunkte bei ein und derselben Temperatur für die Konzentrationen 0 und 100 verschwindet und außer dieser einen Art von Haltepunkten keine andere auftritt, so ist die Ausscheidung einer Verbindung aus den Schmelzen, auch aus den nichtuntersuchten, ausgeschlossen. Die Konzentration des eutektischen Punktes *C*, der sich als Schnittpunkt der beiden Kurven des Beginns der Kristallisation ergibt, wird außerdem durch die Lage der Dreiecksspitze kontrolliert. Man darf zum Schluß der in dieser Weise ausgeführten Untersuchung behaupten, daß die beiden Stoffe *A* und *B* im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, daß sie keine Verbindung bilden, die sich aus ihren flüssigen Mischungen in Form von Kristallen ausscheidet, und daß die Mischbarkeit von *A* und *B* im Kristallzustande praktisch zu vernachlässigen ist.

Über die Bestimmung der Zeitdauer der Haltepunkte ist noch folgendes zu sagen:

Würde man zu jeder Zeit die Temperatur der Schmelze selbst kennen, so würde auf einer solchen Abkühlungskurve, welche die wahren Temperaturen der Schmelze in Abhängigkeit von der Zeit gibt, dem Zeitpunkt des Endes der Kristallisation ein sehr deutlicher Knick entsprechen. Die Zeitdauer, während der sich die Temperatur der Schmelze konstant erhält, wäre dann leicht zu ermitteln, und da unter gleichen Abkühlungsbedingungen gleicher Mengen verschiedener Schmelzen die Zeitdauer der Kristallisation proportional ist den Mengen, welche bei der Temperatur t_1 kristallisieren, so könnte durch Bestimmung der Zeitdauer der Kristallisation die Menge des Eutektikums ermittelt werden, das sich aus den verschiedenen Schmelzen gebildet hat.

Nun findet sich aber auf allen direkt beobachteten Abkühlungskurven zur Zeit des Endes der Kristallisation nicht ein scharfer Knick, sondern die Temperatur beginnt vom Punkte *f* an (Fig. 87) zuerst langsam, dann immer schneller bis zum Punkte *d*, dem Wendepunkt der Abkühlungskurve zu sinken, um schließlich auf dem Kurvenstück *de* mit abnehmender Geschwindigkeit zu fallen.

Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, daß zwischen der Temperatur des thermometrischen Apparates, mit dem die Abkühlungskurve aufgenommen wird, und der Temperatur der Schmelzen sich eine Differenz herzustellen beginnt, wenn die Menge der durch diesen Apparat abgeleiteten Wärme durch die demselben zufließende Wärmemenge nicht mehr gedeckt wird. In der

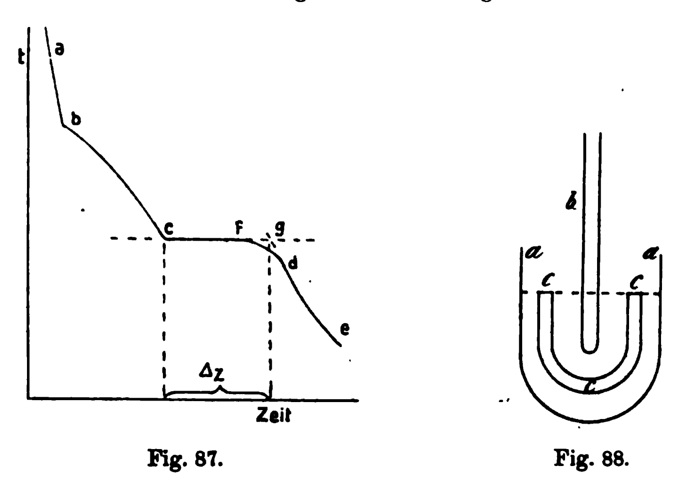


Fig. 87. Fig. 88.

Tat beobachtet man, wenn sich die Schmelze im Tiegel *a* (Fig. 88) mit zentrisch eintauchendem Thermometer *b* abkühlt, daß sich sowohl an der Tiegelwand als auch um das Thermometer herum eine Kruste von Kristallen absetzt. Der letzte Rest der Schmelze kristallisiert also im Raume *ccc*, der das Thermometer umgibt. Der Abstand dieses Raumes vom Thermometer hängt von dem Verhältnis der durch das Thermometer und die Tiegelwände strömenden Wärme ab. Behindert man den Wärmeabfluß durch das Thermometer, indem man den oberen Teil desselben erhitzt, so rückt der Raum *ccc* näher zum Thermometer, und die Abrundung der scharfen Ecke *fgd* (Fig. 87) auf der Abkühlungskurve nimmt ebenfalls ab. Je mehr Wärme durch das Thermometer abfließt, und je schlechter das Leitvermögen der Schmelze ist, um so früher wird

die Temperatur zu sinken beginnen, um so mehr verschiebt sich der Punkt *f* auf der Abkühlungskurve Fig. 87 nach links. Trotzdem die Kristallisation bei konstanter Temperatur mit einer Geschwindigkeit vor sich geht, welche nur durch den Wärmefluß reguliert wird, ergibt die Beobachtung der Temperatur des Thermometers ein langsames Fallen gegen Ende der Kristallisation. Es fragt sich nun, in welcher Weise im realen Falle zu verfahren ist, um die Zeitdauer der Kristallisation zu ermitteln.

Auf den Abkühlungskurven findet sich ein gut definierter Punkt, der Wendepunkt *d*. Oberhalb dieses Wendepunktes ist die Abkühlungskurve konkav, unterhalb desselben konvex zur Zeitachse. Dementsprechend wächst von *f* bis zum Punkte *d* die Abkühlungsgeschwindigkeit und nimmt dann vom Punkte *d* an langsam ab. Das Anwachsen der Abkühlungsgeschwindigkeit hat seinen Grund in dem Umstande, daß die Wärmemenge, welche zum Thermometer strömt, immer kleiner wird, während die abströmende Wärmemenge konstant ist. Die dann folgende Abnahme der Abkühlungsgegeschwindigkeit wird dadurch bedingt, daß die Temperaturdifferenz zwischen der sich abkühlenden Masse und der Umgebung beständig abnimmt.

Wenn durch das Thermometer keine Wärme abströmen würde, so würde sich die Temperatur desselben konstant erhalten, bis der letzte Rest von Schmelze kristallisiert ist. Dieser letzte Rest würde dann nicht in einem gewissen Abstande, sondern in unmittelbarer Nähe des Thermometers kristallisieren. Um den Zeitpunkt, in dem der letzte Rest der Schmelze kristallisiert, zu bestimmen, braucht man nur die Kurve *de* nach *g* hin zu verlängern und den Schnittpunkt dieser Verlängerung mit der Verlängerung der Horizontalen *cf*, also den Punkt *g*, aufzusuchen. Die Differenz der Zeiten der Punkte *g* und *c* gibt dann die Zeitdauer der Kristallisation Δz für den Fall, daß durch das Thermometer keine Wärme abfließt. Bei gleichen äußeren und inneren Bedingungen der Abkühlung und für gleiche Mengen der Schmelzen verschiedener Zusammensetzung sind die Zeiten der eutektischen Kristallisation proportional den Mengen des Eutektikums. Man hat also in diesem Verfahren eine Methode zur Bestimmung der Menge des Eutektikums.

Um die gleichen Bedingungen der Abkühlung zu realisieren, ist es notwendig, daß die Tiegel gleicher Form immer dasselbe Volumen der Schmelze enthalten, während die übrigen Bedingungen der Abkühlung möglichst gleich zu halten sind. Wenn die Dichten

der beiden Komponenten einander gleich sind, so erfüllen gleiche Mengen von Schmelze auch gleiche Volumina. Sind aber die Dichten der beiden Komponenten verschieden, so wird man dieselben so abwägen, daß man gleiche Volumina der Schmelzen erhält. Die für gleiche Volumina der Schmelzen ermittelten Zeiten der Kristallisation Δz hat man noch durch die absoluten Gewichte der Schmelzen zu dividieren, um die Zeitdauer der Kristallisation auf gleiche Mengen der Schmelzen zu beziehen; diese Werte sind den Mengen des Eutektikums proportional. Wenn man bei Bestimmung der Abkühlungskurven die Temperatur von je 5 zu 5 oder von je 10 zu 10 Sek. notiert, so wird man die Menge der Schmelze und die Abkühlungsbedingungen so wählen, daß die Zeitdauer der Kristallisation für die eutektischen Schmelzen etwa 100—200 Sekunden beträgt. Unter solchen Verhältnissen kann häufig die Zusammensetzung einer Verbindung bis auf 0.2—0.5 Gewichtsprozente festgestellt werden.

1. Der Zusammenhang zwischen der Struktur und den thermischen Erscheinungen in Zweistoffsystemen.

Die Gesamtheit der thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation flüssiger binärer Mischungen wird durch das Zustandsdiagramm beschrieben. Wer ein solches zu lesen versteht, kann sich sofort die thermischen Erscheinungen nebst den Konzentrationsänderungen bei der Kristallisation ableiten. Dazu kommt, daß man sich auch von der Struktur der erkalteten Konglomerate auf Grund der beobachteten thermischen Erscheinungen oder des Zustandsdiagrammes eine allgemeine Vorstellung machen kann, worauf auch bei der Erläuterung der einzelnen Zustandsdiagramme hingewiesen wurde.

Haltepunkten mit einer maximalen Kristallisationstemperatur und Kristallisationsintervallen entspricht immer eine Zusammensetzung des Konglomerates aus Kristalliten, die unter sich gleichartig sind. Nach einer Kristallisation bei einem Haltepunkt maximaler Temperatur sind die Kristallite immer in sich homogen, nach einer Kristallisation innerhalb eines Kristallisationsintervalles braucht das nicht der Fall zu sein. In der Regel entstehen dann Schichtkristallite, deren Kern im Vergleich zu ihren peripheren Schichten reicher an derjenigen Komponente ist, welche die Temperatur des Beginns der Kristallisation erhöht. Durch Erhitzen auf eine Temperatur etwas unterhalb der des Endes der Kristallisation

können die Schichtkristallite in der Regel ziemlich schnell, in 1 bis 2 Stunden, homogenisiert werden. Die Diffusion ist im Raumgitter wenn auch behindert, so doch nicht aufgehoben.

Haltepunkten mit minimaler Kristallisationstemperatur, die auf den Schnittpunkten zweier Kurven des Beginns der Kristallisation liegen, entspricht dagegen eine eutektische Struktur des Konglomerates. Diese Haltepunkte sind auch thermisch von dem Haltepunkt im Minimum der Schmelzkurve einer Reihe von Mischkristallen zu unterscheiden, da diesem bei Änderung der Konzentration nach beiden Seiten hin Kristallisationsintervalle auf den Abkühlungskurven folgen, während jene Haltepunkte bei Änderung der Konzentration bestehen bleiben, indem sich nur ihre Zeitdauer verkleinert.

Treten bei der Kristallisation auf den Abkühlungskurven zwei thermische Effekte, ein Knick und ein nachfolgender Haltepunkt, auf, so entspricht dem Knick die Bildung primär abgeschiedener, nicht selten recht gut ausgebildeter Kristalle, die bei weiterer Abkühlung wachsen, bis sich schließlich bei der Temperatur des Haltepunktes um sie herum das Eutektikum bildet.

Thermische Effekte nach Beendigung der Kristallisation können durch eine polymorphe Umwandlung oder durch Bildung und Zerfall einer Verbindung bedingt sein. Durch solche Reaktionen in den krystallisierten Konglomeraten kann die Struktur derselben wesentlich verändert werden.

Bei der Besprechung realer Zustandsdiagramme werden wir noch mehrfach Gelegenheit haben, auf den engen Zusammenhang zwischen den thermischen Erscheinungen und der Struktur der erkalteten Konglomerate zurückzukommen. Hier aber sind noch zwei Fragen allgemeiner Bedeutung zu behandeln, nämlich: warum in Legierungen häufig die primär ausgeschiedenen Kristallite nicht als Polyeder, sondern in abgerundeten Formen auftreten, und in welcher Weise sich die eutektische Kristallisation vollzieht.

2. Die Formen primär gebildeter Kristallite in Legierungen.[1]

Die aus metallischen Schmelzen primär gebildeten Kristalle haben sehr häufig nicht eine polyedrische Form, sondern zeigen Übergangsformen von Polyedern nach Ellipsoiden bzw. Kugeln.

[1] *Nachrichten d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen*, S. 557 (1912).

Der Grund für diese Abnormität, die bei metallischen Körpern so häufig auftritt, ist darin zu suchen, daß bei höheren Temperaturen die Oberflächenspannung die Form dieser Kristalle bestimmt, weil sie die Festigkeitskräfte zu überwinden vermag (S. 20).

Daß die primär gebildeten Kristalle mit sphärischen und ellipsoiden Begrenzungsflächen nicht als Sphärolithe aufzufassen sind, die aus von einem Punkte ausstrahlenden Kristallnadeln bestehen, folgt aus ihrem Verhalten bei dauernden Deformationen. Die hierbei entstehenden Gleitebenen verlaufen im ganzen Querschnitt des Kristalliten einander parallel. Bei einer solchen Deformation eines Sphärolithen würde das Auftreten von radial geordneten Gleitlinien infolge der Verschiebung der radial geordneten Säulen des Sphärolithen zu erwarten sein.

Wie erwähnt, ist die abgerundete Form bei metallischen Kristallen sehr häufig, die Polyederform selten. Entsprechend der Deutung der abgerundeten Formen primär gebildeter metallischer Kristalle ist ein ausgesprochener Einfluß der Temperatur auf die Form zu erwarten. Verläuft eine Kurve primärer Kristallisation in einem weiten Temperaturintervall, so werden die bei höherer Temperatur ausgeschiedenen Kristalle, besonders wenn sie klein sind, abgerundet sein, während bei tieferen Temperaturen dieselben Kristalle noch polyedrische Formen aufweisen.

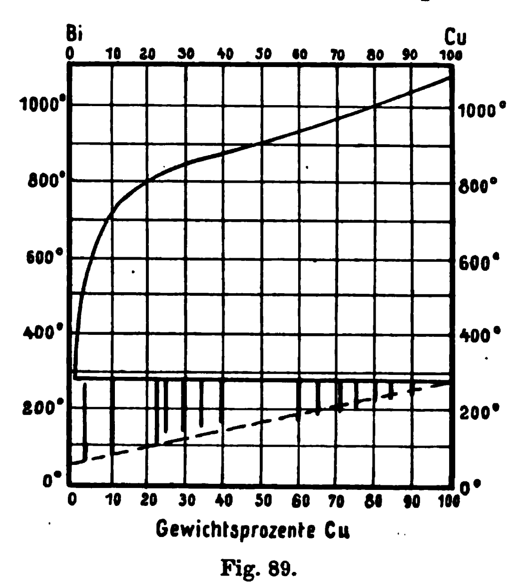


Fig. 89.

Ein Beispiel wird am besten die hier auftretenden Unterschiede erläutern. Die Kurve des Beginns der Kristallisation des Cu aus Cu-Bi-Schmelzen verläuft, wie Fig. 89 zeigt, von 1080° bis 280°. Aus allen Schmelzen, die mehr als 1% Cu enthalten, kristallisiert praktisch reines Cu. Aus den Schmelzen mit 50% Cu kristallisiert der größte Teil des Cu zwischen 900 und 800°, aus den Schmelzen mit 25% Cu der größte Teil zwischen 800 und 700°. Nun lehrt die mikro-

skopische Untersuchung, daß die zwischen 900 und 800° oder bei noch höheren Temperaturen gebildeten Cu-Kristalle abgerundet sind, Fig. 89a, während die unter 800° gebildeten Kristalle und Kristallskelette polyedrische Form haben, Fig. 89b. Auch in Fig. 89b sieht man neben abgerundeten Kristalliten Kristallskelette, welche während ihrer Bildung offenbar unter dem Einfluß der Oberflächenspannung stark geschrumpft sind.



Fig. 89a.
50 % Cu, 50 % Bi; 180fach vergr.



Fig. 89b.
25 % Cu, 75 % Bi; 180fach vergr.

Auch bei den Kristallen der Verbindung FeSi, deren Kurve des Beginns der Kristallisation sich ebenfalls über ein recht erhebliches Temperaturintervall erstreckt, ist zu erkennen, daß die bei höheren Temperaturen gebildeten Kristalle abgerundet sind, während die bei tieferen Temperaturen gebildeten Kristalle polyedrische Formen haben.

3. Der Vorgang der eutektischen Kristallisation.

Über diesen Vorgang kann man sich zwei Vorstellungen machen. Da man an manchen Stellen vieler Eutektika abwechselnde Lamellen der beiden Kristallarten beobachtet, aus denen das Eutektikum zusammengesetzt ist, so könnte man sich vorstellen, daß ihre Bildung intermittierend erfolgt, indem zuerst die Übersättigung an A durch Bildung einer Lamelle aus A aufgehoben wird, und dann

dasselbe in bezug auf B eintritt. Die Konzentration an der Kristallisationsgrenze würde sich dann oszillatorisch zwischen der Sättigungskonzentration an A und B ändern. Man müßte bei diesem Vorgang der Kristallisation Pakete paralleler Lamellen oder konzentrische, sich abwechselnde Schichten von A und B in dem Eutektikum beobachten. Nun lehrt nach R. Vogel[1] die Beobachtung, daß die Eutektika nicht aus Blättchen, sondern aus Stäbchen bestehen. Diese Stäbchen stehen senkrecht auf der Abkühlungsfläche, die eutektischen Bestandteile kristallisieren also gleichzeitig und nicht in intermittierender Weise nacheinander.

Stellt man z. B. die eutektische Legierung von Zn und Cd her, indem man 18% Zn und 82% Cd in einem kleinen Eisentiegel zusammenschmilzt, und bringt den Tiegelboden mit kaltem



Fig. 90.
Schnell kristallisiertes Zn–Cd-Eutektikum, Schnitt senkrecht zur Abkühlungsfläche; 68fach vergr.

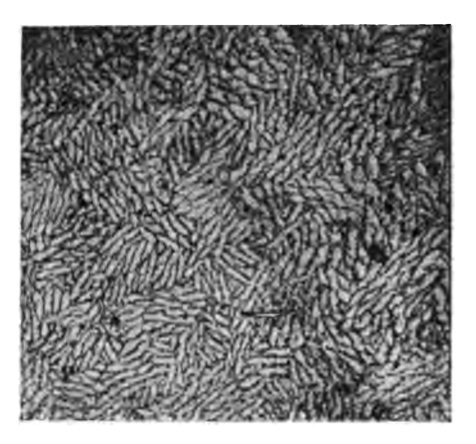


Fig. 91.
Schnell kristallisiertes Zn–Cd-Eutektikum, Schnitt parallel zur Abkühlungsfläche; 68fach vergr.

Wasser in Berührung so ergibt ein Schnitt senkrecht zur Abkühlungsfläche nach R. Vogel die Struktur Fig. 90 und ein Schnitt parallel der Abkühlungsfläche die Fig. 91. Das Eutektikum besteht also aus kleinen Zinkstäbchen, umgeben von Cd-Stäbchen. Bei der Abkühlung bilden sich viele Kristallisationszentren von Zn am Tiegelboden, die als Kristallfäden in die Schmelze wachsen; offenbar ist das Zn in diesem Falle der die Kristallisation führende Bestandteil, dessen Kristallfäden weiter in die Schmelze hineinreichen, als die

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **76**, 425 (1912).

des Cd, denn die hellen Zn-Fäden sind von den dunkel geätzten Cd-Fäden umgeben.

Bei langsamer Abkühlung entstehen im Inneren der eutektischen Schmelzen Kristallisationszentren der einen Komponente, die zu sphärolithähnlichen Gebilden wachsen, zwischen deren Nadeln sich die Kristallfäden der anderen Komponente ausscheiden. Dadurch entsteht eine Struktur, wie sie Fig. 92 darstellt. Man erkennt deutlich, daß die hellen Zn-Nadeln von etwa sechs Punkten ausstrahlen, die beim weiteren Wachsen auf Flächen zusammengetroffen sind. Die Schnittlinien durch diese Flächen sind deutlich auf Fig. 92 zu erkennen, ebenso die verschiedene Richtung der Zn- und Cd-Stäbchen zur Schliffebene in den von jenen Schnittlinien begrenzten Feldern.

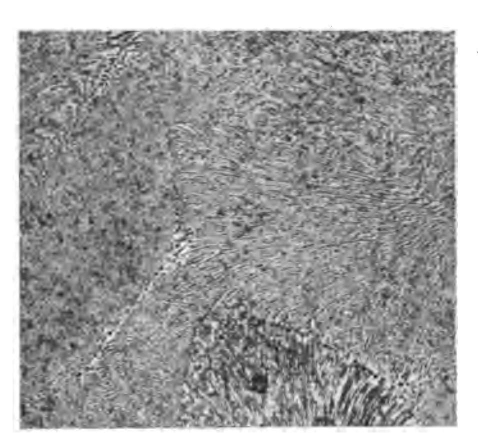


Fig. 92.
Langsam kristallisiertes Zn–Cd-Eutektikum, 68fach vergr.

Schneidet man von einem solchen sphärolithähnlichen Gebilde (Fig. 93), das aus relativ wenigen schwarzen Kristallstäbchen zu-



Fig. 93.

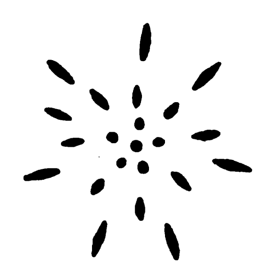


Fig. 94.

sammengesetzt ist, einen Teil durch eine Ebene ab, so erhält man bei nicht zentralem Schnitt den Schnitt Fig. 94. Nähert sich der Schnitt dem Zentrum, so erscheinen die peripheren Teile als Lamellen, obwohl der Sphärolith nur aus Stäbchen zusammengesetzt ist. Man darf also sagen, daß bei normaler eutektischer Kristallisation im Eutektikum Sphärolithe, bestehend aus Kristallstäbchen

beider Komponenten, entstehen. Während der Kristallisation werden die Enden der Stäbchen beider Bestandteile nicht in denselben Flächen liegen, sondern die des einen werden denen des anderen vorauseilen; die Folge hiervon ist, daß die Stäbchen der die Kristallisation führenden Kristallart von Stäbchen oder Hohlzylindern der anderen Kristallart umgeben sein werden.

4. Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen.

Die Entstehungsgeschichte der Legierungen bei der Abkühlung ihrer Schmelzen ist mit ihrer mikroskopischen Struktur eng verknüpft. Aus den Abkühlungskurven kann man sich in allgemeinen Umrissen ein Bild von ihrer Struktur machen, insbesondere von deren Wechsel beim Überschreiten gewisser Konzentrationen: Grenzkonzentrationen von Mischungslücken und Konzentrationen, die Verbindungen entsprechen. Die Resultate der thermischen und der mikroskopischen Untersuchung müssen immer übereinstimmen. Wenn das nicht der Fall ist, so ist irgend eine Reaktion in den kristallisierten Legierungen übersehen worden. Durch diese Reaktionen wird, wenn sie mit einer Änderung der Zusammensetzung der vorhandenen Kristallarten verknüpft sind, die Struktur, welche sich nach der Kristallisation der Schmelzen herstellt, mehr oder weniger verändert. Durch schnelle Abkühlung von Temperaturen oberhalb der Temperatur der betreffenden Reaktion kann nicht selten die Reaktion übersprungen und das Konglomerat in einem Zustande erhalten werden, der seiner Entstehung aus der Schmelze entspricht.

Der enge Zusammenhang des mikroskopischen Aufbaues mit der thermischen Vorgeschichte der Konglomerate gibt ein sehr willkommenes Mittel zur Kontrolle der thermischen Vorgeschichte an die Hand und erhöht die Bedeutung der mikroskopischen Untersuchung sehr wesentlich. Dieselbe wird wegen der Undurchsichtigkeit metallischer Körper im reflektierten Lichte ausgeführt. Hierdurch ergeben sich im Vergleich zur petrographischen Untersuchung von Dünnschliffen im durchfallenden Licht zwei wesentliche Vorteile. Zur Untersuchung im reflektierten Licht braucht nur eine glatte Ebene am Präparat hergestellt zu werden, und da die metallischen Körper das Licht sehr gut reflektieren, so erhält man sehr deutliche Bilder aller in einer Ebene liegenden Strukturelemente. Sie übertreffen an Klarheit die Bilder eines Dünnschliffes um so mehr,

je kleiner das Korn der betreffenden Strukturelemente ist. Denn im Dünnschliff überlagern bei sehr kleinem Korn mehrere Strukturelemente einander, wodurch das Bild undeutlich wird. Infolgedessen ist die Struktur eines Eutektikums im Dünnschliff in der Regel nicht oder nur sehr schwer an besonders dünnen Stellen desselben zu erkennen, während sie bei metallischen Körpern bei derselben Korngröße in schönster Deutlichkeit hervortritt, da hier nur eine Ebene abgebildet wird.

Bei der mikroskopischen Untersuchung verfügt man über drei Methoden: 1. die Untersuchung der in geeigneter Weise geätzten Schliffläche; 2. die Untersuchung der Schliffläche, nach deren Herstellung das Stück über seine untere Elastizitätsgrenze hinaus durch Druck parallel der Schliffläche überanstrengt worden ist, und 3. die Untersuchung des von der Schliffläche reflektierten Lichtes.

Die erste Methode ist die allgemein angewandte. Nachdem durch Feilen an dem zu untersuchenden Stück eine Ebene hergestellt ist, wird diese durch Schleifen auf Schmirgelpapier oder an rotierenden Schleifscheiben geglättet und schließlich an einer mit Tuch überspannten rotierenden Planscheibe poliert. Wenn die Strukturelemente sich durch ihre Härte merklich unterscheiden, so stehen die härteren Kristallite im Relief, und die Struktur ist auch ohne weitere Behandlung des Schliffes, wenn auch häufig nicht in wünschenswerter Deutlichkeit, sichtbar. Durch geeignetes Ätzen kann sie deutlicher oder überhaupt erst sichtbar gemacht werden. Das Hervorrufen eines deutlichen, kontrastreichen Bildes durch Ätzen beruht auf der verschiedenen Wirkungsgeschwindigkeit von Lösungen verschiedener Stoffe auf die verschiedenen Strukturelemente. Durch Ausprobieren ist das geeignete Ätzmittel zu finden. Zu diesem Zweck werden auf die Schliffläche Tröpfchen verschiedener Lösungen gebracht, und makroskopisch wird ihre Wirkung an Veränderungen der von ihnen benetzten Ebene beobachtet. Bei Anwendung eines schnell ätzenden Mittels liegt die Gefahr der Überätzung nahe, durch die das Bild undeutlich wird. Daher wird man in der Regel langsam wirkenden Ätzmitteln den Vorzug geben und durch Beobachtung mit dem Mikroskop die Zeit der deutlichsten Entwicklung des Strukturbildes feststellen. Auch das elektrolytische Ätzen und das Erhitzen des Schliffes, wobei Anlauffarben entstehen, geben manchmal sehr befriedigende Resultate. Besonders das elektrolytische, von Le Chatelier empfohlene Ätzen des als Anode in eine Salzlösung getauchten Schliffes bei der Wir-

kung einer Stromdichte von 0.01—0.001 Amp. während 1—10 Min. läßt sich bequem regulieren und dürfte gerade im Falle nahezu gleicher Angreifbarkeit der Strukturelemente am Platze sein.

Die zweite Methode, die der mechanischen Vorbehandlung des mit einer glatten Ebene versehenen Probestückes, ist natürlich bei spröden Materialien nicht anwendbar. Bei Materialien, die aber dauernde Deformationen vertragen, ist diese Vorbehandlung des Schliffstückes sehr zu empfehlen, da infolge der Bildung von Gleitlinien in den Kristalliten und infolge ihrer gegenseitigen Verschiebungen die Struktur sehr deutlich hervortritt (Figg. 26 und 27 S. 58 und 59). Wenn Zweifel darüber entstehen, ob das Ätzbild oder Teile desselben der inneren Struktur entsprechen, so wird besonders die mechanische Behandlung des Schliffstückes die erwünschte Auskunft liefern.

Die dritte Methode, die Analyse des von den Strukturelementen reflektierten Lichtes, beruht darauf, daß an optisch isotropen, also regulären Kristalliten ein Lichtstrahl bei senkrechter Reflexion nicht zerlegt wird, während er an nichtregulären Kristalliten in zwei nach ihrer Amplitude und Phase verschiedene Komponenten zerlegt wird. Bei senkrechter Reflexion an Kristallen des quadratischen, rhombischen und hexagonalen Systems schwingen diese Komponenten senkrecht zueinander, bei der senkrechten Reflexion an Kristallen des monoklinen und triklinen Systems ist das Licht nicht senkrecht, sondern elliptisch polarisiert. Die Verschiedenheit der Intensität beider Strahlen kann durch einen Nicol, zwei Quarzplatten oder eine Savart-Doppelplatte — bei dieser Anordnung entstehen Interferenzstreifen — sichtbar gemacht werden. Diese Streifen treten nach einer Reflexion an dem regulär kristallisierenden Platin und Eisen nicht auf, wohl aber an den hexagonal-rhomboedrischen Kristallen von Zink, Antimon und Wismut mit Ausnahme gewisser Orientierungen der Kristalle.

Hierauf gründend hat Koenigsberger[1] mehrere Apparate konstruiert, welche die optische Orientierung der Kristallite in metallischen Konglomeraten zu bestimmen ermöglichen. Diese Untersuchungsmethode stellt sehr hohe Anforderungen an die Politur der Schliffe. Da bei Anwesenheit von Schleifkratzern an diesen das Licht nicht senkrecht reflektiert wird, so treten nach Reflexion an nicht ganz glatten Ebenen, auch wenn sie aus einem optisch isotropen Material bestehen, die erwähnten Interferenzstreifen auf.

[1] *Zentralbl. f. Mineralogie* 1908, 565, 597, 729; 1909, 245; 1910, 712; auch Endell u. Hanemann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 83, 267 (1913).

Die Anforderungen, die in der Regel an die Optik der metallographischen Mikroskope gestellt werden, sind zum Glück nicht so große, da die Struktur der meisten Eutektika schon bei einer 100-fachen Vergrößerung hinreichend aufgelöst wird. Infolgedessen kommt man in der Regel bei solchen Untersuchungen mit sehr bescheidenen Mitteln, mit Vergrößerungen bis zur 300-fachen, aus.

5. Die thermische Untersuchung der Legierungen.

Betreffs der praktischen Ausführung der thermischen Untersuchung ist auf den praktischen Teil der Metallographie in elementarer Darstellung von R. Ruer[1] und auf das Kapitel „Metallographie" von P. Goerens und R. Ruer im Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie von A. Stähler, Bd. III, 294 (1913) zu verweisen.

Das Verhalten der Stoffe bei hohen Temperaturen war bis vor kurzem deshalb so wenig bekannt, weil mit Hilfe des Leuchtgases nur Temperaturen bis etwa 1200° erreicht wurden und außerdem eine genaue Temperaturbestimmung nur schwierig ausgeführt werden konnte.

Nach Einführung der Thermoelemente, speziell des Platin-Platin-Rhodium-Elementes, durch Le Chatelier, C. Barus, Holborn und Wien war für die Bestimmung hoher Temperaturen ein zuverlässiges Instrument geschaffen, mit dem man die Temperatur kleiner, fast punktartiger Räume bestimmen konnte. Hierdurch war es möglich geworden, die zur Bestimmung von Abkühlungskurven nötigen Mengen sehr klein zu wählen.

Andererseits war durch die Entwicklung der Elektrotechnik die Möglichkeit geboten, die ältere Heizung mit Gas durch die elektrische Heizung zu ersetzen, und dadurch bei kleinen Mengen des zu untersuchenden Stoffes mit relativ schwachen Strömen zu Temperaturen bis 2000° zu gelangen.

Aus diesen Bedingungen entwickelte sich in meinem Institut die heute übliche Versuchstechnik zur Feststellung der Abkühlungskurven und zur Ausarbeitung der Zustandsdiagramme unter besonderer Berücksichtigung der Erscheinungen zum Schluß der Kristallisation.

Bei nicht schwer zugänglichen Metallen genügt die Menge von 20 g zur Bestimmung einer Abkühlungskurve. Das Schmelzen der

[1] R. Ruer, *Metallographie in elementarer Darstellung.* Leipzig, L. Voss, 1907.

Metallstücke wird in probierglasförmigen Röhren mit zentral eingeführtem, von einem Schutzrohr umgebenem Thermoelement ausgeführt. Wenn die Schmelze auf das Material des Schutzrohres und des Schmelzrohres wenig einwirkt, so kann das Schutzrohr des Thermoelementes auch als Rührer verwandt werden, um die Schmelze ganz homogen zu machen. Wenn aber eine stärkere Einwirkung stattfindet, so rührt man die Schmelze mit einem Stäbchen aus einem Material, auf das sie möglichst wenig wirkt, und führt das geschützte Thermoelement erst kurz vor der Abkühlung ein.

Zur Herstellung des Thermoelementes wird das Ende eines Drahtes aus reinem Pt an das eines Drahtes aus einer Legierung von Pt mit 10% Rh mittelst der Leuchtgas-Sauerstoff-Flamme geschmolzen. Bei einer Menge der Schmelze von 20 g ist der Durchmesser der Drähte nicht über 0.2 mm zu wählen. Über den einen Schenkel des Thermoelementes wird ein sehr dünnes Rohr aus Porzellanmasse geschoben, um eine Berührung beider Schenkel zu verhindern. Das so vorbereitete Thermoelement wird dann in sein am einen Ende geschlossenes Schutzrohr von 2.0—3.0 mm äußerem Durchmesser geschoben.

Als Material für die Schutzröhren und Schmelzröhren dienen verschiedene Porzellanmischungen, Marquardtsche Masse, Magnesia und geschmolzener Quarz. Auch Schmelzröhren aus Kohle leisten häufig vortreffliche Dienste. Es kommt natürlich sehr darauf an, daß beim Schmelzen die Wirkung der Schmelze auf das Schutzrohr und das Schmelzrohr möglichst gering ist, damit nicht fremde Stoffe in die Schmelze gelangen.

Flüssiges Si, Cr und Mn wirken sehr stark auf Porzellan und zerfressen in kurzer Zeit das dünnwandige Porzellanschutzrohr. Si-reiche Schmelzen wirken auf geschmolzenen Quarz kaum ein.

Als Ofen zur schnellen Temperatursteigerung empfiehlt sich ein Kohlerohr von 13 cm Länge, 2 cm innerem und 3 cm äußerem Durchmesser, dessen Enden in hohle Kupferbacken eingespannt sind, die durch einen Wasserstrom gekühlt werden. Diese Kupferbacken werden mit den Stromzuleitungen verbunden. Das Kohlerohr ist von einer Schicht Holzkohlepulver umgeben, welches zwischen das Kohlerohr und einen dasselbe umschließenden Tonzylinder gebracht wird, um das Verbrennen des glühenden Kohlerohres zu vermindern. Ein solches Kohlerohr kann, wenn es nicht über 1600° erhitzt wird, bis zu 60 Erhitzungen aushalten, um dann gegen ein neues Kohlerohr ausgewechselt zu werden.

Als Heizstrom wird Wechselstrom niedriger Spannung, von 8—12 Volt, benutzt. Ein Kohlerohr von den angegebenen Dimensionen kann bei einer Spannung von 8 Volt und einer Stromstärke von 500 Amp. bis auf 2000° erhitzt werden.

D. Reaktionen im festen Zustande.

Die thermische Untersuchung der Mischungen zweier Stoffe hat eine Reihe von Reaktionen in kristallisierten Konglomeraten erwiesen, deren Geschwindigkeit erstaunlich groß ist. Es vollziehen sich diese Reaktionen mit linearen Umwandlungsgeschwindigkeiten, deren maximale Größe unbekannt ist, deren Betrag bis zum maximalen Wert aber nur vom Wärmefluß abhängt, da sich diese Reaktionen auf den Abkühlungskurven durch Haltepunkte kennzeichnen.

Nach ihren Ursachen lassen sich diese Reaktionen in drei Gruppen teilen:

1. kann in einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen eine Entmischung, analog der Entmischung einer Lösung von Phenol in Wasser, bei sinkender Temperatur eintreten. Hierher gehören auch die Entmischungen der bei höheren Temperaturen gesättigten Mischkristalle in einer Reihe von Mischkristallen mit einer Mischungslücke. Die gemeinsame Ursache dieser Reaktionen ist eine Änderung der Löslichkeit zweier Stoffe im anisotropen Zustande bei Änderung der Temperatur.

2. können durch polymorphe Umwandlungen einer Komponente oder einer Verbindung, wenn diese eine Reihe von Mischkristallen bilden, vollständige oder teilweise Entmischungen in der betreffenden Mischkristallreihe verursacht werden.

3. kann aus zwei verschiedenen Kristallarten eine neue oder aus einer vorhandenen können zwei neue Kristallarten entstehen, indem sich die Moleküle einer Verbindung bilden, oder indem dieselben zerfallen.

Durch diese Reaktionen wird die Struktur, die sich bei der Kristallisation der Schmelzen gebildet hat, von Grund aus verändert, wenn die Konzentrationsänderungen in den Kristallarten, die sich an den Reaktionen beteiligen, erheblich sind. Eine abnorme, den Vorgängen bei der Kristallisation nicht entsprechende Struktur weist also auf eine Reaktion im festen Zustande hin, die sich durch mehr oder weniger deutliche Haltepunkte und Verzögerungsintervalle auf den Abkühlungskurven kenntlich macht.

Die Konzentrationen der Maxima dieser thermischen Effekte sowie die, bei denen sie verschwinden, sind für die Aufstellung der betreffenden Reaktionsgleichung von fundamentaler Bedeutung. Diese Schlüsse auf die Reaktionsgleichung können dann durch die mikroskopische Untersuchung der Struktur bestätigt werden.

Nicht selten gelingt es, durch sehr schnelle Abkühlung des Konglomerates von einer Temperatur oberhalb derjenigen, bei der die betreffende Reaktion verläuft, die Reaktion zu überspringen. Das betreffende Konglomerat hat dann die den thermischen Erscheinungen bei seiner Kristallisation entsprechende Struktur. Beim Erhitzen beginnt häufig schon bei Temperaturen weit unterhalb der Gleichgewichtstemperatur der betreffenden Kristallarten die durch die Reaktion im festen Zustande bedingte Strukturänderung. Bei längerem Verweilen der Konglomerate etwas unterhalb der Gleichgewichtstemperatur können die betreffenden Reaktionen, wenn sie wegen Umhüllungen einer Kristallart durch eine andere bei normalen Abkühlungsbedingungen nicht zu Ende verlaufen, in der Regel zu Ende geführt werden.

Die Reaktionen der beiden ersten Gruppen sind von Roozeboom[1] in seiner grundlegenden Arbeit ausführlich vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre behandelt worden. Über die der dritten Gruppe ist von diesem Standpunkt aus folgendes zu sagen. Die Konglomerate binärer Mischungen bestehen nach ihrer Kristallisation, wenn bei derselben zu jeder Zeit wahres Gleichgewicht bestand, in der Regel aus zwei Kristallarten, die allgemein als Mischkristalle zu betrachten sind, und da diese beiden Kristallarten unter sich im Gleichgewicht sind, so sind sie gegenseitig gesättigt, kurz: gesättigte Mischkristalle.

A und B seien zwei Elemente oder zwei Verbindungen, deren gegenseitige Mischkristalle n und m miteinander im Gleichgewicht sind. Nach der Theorie des thermodynamischen Potentials, ζ, wird dieses Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck dadurch bedingt, daß man an die beiden ζ-Kurven der Mischkristallreihen, deren Endglieder die gesättigten Mischkristalle n und m sind, eine Doppeltangente legen kann, welche die beiden ζ-Kurven in den ζ-Werten ζ_n und ζ_m berührt. Denkt man sich für eine Reihe aufeinanderfolgender Temperaturen die Kon-

---

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **30**, 413 (1899).

struktion der Fig. 95 ausgeführt, so werden sich die Punkte n und m, welche die Zusammensetzungen der gesättigten Mischkristalle angeben, auf der Konzentrationsachse verschieben; die Mischungslücke nm kann sich bei Änderung der Temperatur vergrößern oder verkleinern und bei ganz unsymmetrischer Änderung der Lage von n und m verschieben. Fällt bei Änderung der Temperatur der ζ-Wert einer Kristallart o, deren ζ-Wert, ζ_0, größer war als die Ordinate der Doppeltangente im Punkte o, mit diesem Wert zusammen, so ist die Kristallart o mit den beiden Kristallarten m und n bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewicht. Verläßt der Endpunkt von ζ_0 bei steigender Temperatur die Doppeltangente, indem ζ_0 mit steigender Temperatur größer als die Ordinate der Doppeltangente im Punkt o ist, so wird die Kristallart o durch Spaltung in m und n verschwinden, sie wird instabiler als das aus m und n bestehende System. Umgekehrt wird dann bei sinkender Temperatur ζ_0 kleiner werden als der Wert der Ordinate der Doppeltangente im Punkte o, und daher wird die Kristallart o stabiler sein als die beiden miteinander in Berührung befindlichen Kristallarten m und n.

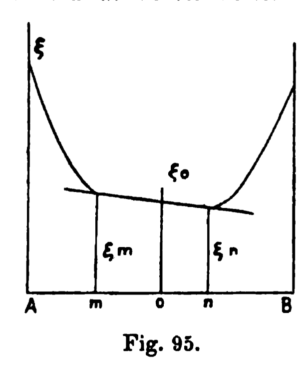


Fig. 95.

Wenn die Gesamtkonzentration dem Punkte o entspricht, so verschwinden die Kristallarten m und n vollständig aus dem System. Fällt aber die Gesamtzusammensetzung zwischen die Punkte o und m, so verschwindet nur n, und wenn sie zwischen die Punkte o und n fällt, so verschwindet nur m. Da in diesen beiden Fällen die Möglichkeit bestehen bleibt, vom Endpunkte der Ordinate ζ_0 je eine Tangente an die ζ-Kurven der beiden Mischkristallreihen zu legen, so werden nach Ablauf der Reaktion bei der Temperatur des Gleichgewichtes die Kristalle o entweder mit den n- oder m-Kristallen im Gleichgewicht bleiben.

Wenn bei der Bildung von a Gewichtsteilen o aus x Gewichtsteilen m und y Gewichtsteilen n sich Wärme entwickelt, so wird bei Wärmeentziehung aus dem Gleichgewichtssystem: $xm + yn \rightleftarrows ao$ o entstehen; daher muß das Zustandsfeld von o bei tieferen, das von $m+n$ bei höheren Temperaturen liegen. Umgekehrt wird, wenn o sich unter Wärmeabsorption aus m und n bildet, bei Wärmeentziehung im Gleichgewichtssystem sich $m+n$ bilden, und daher wird das Zu-

standsfeld von o bei höheren und das von $m+n$ bei tieferen Temperaturen liegen.

Entspricht die Zusammensetzung von o dem Gesetz der multiplen Proportionen, so hat man allen Grund, die Kristallart o als eine kristallisierte Verbindung, als Raumgitter, dessen Punkte von den Molekülen der Verbindung besetzt sind, zu betrachten.

Eine exotherme Verbindung bildet sich, wie wir sahen, aus zwei Kristallarten verschiedener Zusammensetzung bei der Abkühlung und eine endotherme Verbindung bei der Erhitzung ihrer Komponenten.

Solche Reaktionen erinnern an die polymorphen Umwandlungen; sie sollten sich, wenn der Druck konstant erhalten wird und äußere Behinderungen nicht eintreten, bei einer bestimmten Temperatur abspielen. Da die Änderung der freien Energie bei diesen Reaktionen verschwindet, so müssen bei der Kondensation des Dampfes gleicher Gewichtsmengen der Kristallarten auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung $ao \rightleftarrows xm + yn$ die beiden Arbeitsgrößen der Kondensation bei der Gleichgewichtstemperatur einander gleich sein. Das wird aber nur dann zutreffen können, wenn die Partialdampfdrucke über den Kristallen o, m und n für den Stoff A ein und denselben Wert haben und für den Stoff B einen anderen, der aber wieder für jede der drei Kristallarten derselbe ist. Wenn bei Änderung der Temperatur die Kristallart o aus dem System verschwindet, so bleiben die Kristallarten m und n im Gleichgewicht, und daher würde für sie noch die Gleichheit der Partialdrucke von A einerseits und von B andererseits zutreffen. Wenn bei der entgegengesetzten Temperaturänderung m bzw. n verschwindet, so wird o mit m bzw. n im Gleichgewicht bleiben, und daher werden die betreffenden Partialdrucke einander gleich bleiben.

1. Entmischung im anisotropen Zustande in Analogie mit der Entmischung flüssiger Lösungen.

Überschreitet beim Abkühlen der Mischkristalle ihre Temperatur die Kurve ckd, Fig. 96, so zerfällt jeder homogene Kristallit in ein Gemenge zweier Mischkristalle, deren Zusammensetzungen bei einer gewissen Temperatur durch die Schnittpunkte der Kurve ckd mit einer der betreffenden Temperatur entsprechenden Parallele zur Konzentrationsachse bestimmt werden, und deren Mengen die Hebelbeziehung regelt.

Die Mischungswärme zweier flüssiger Lösungen von wenig verschiedener Zusammensetzung in der Nähe des Punktes k ist erfahrungsgemäß sehr gering und verschwindet im Maximalpunkt k, da in diesem Punkte die beiden Flüssigkeitsschichten identisch werden. Dasselbe muß auch für die Mischungswärmen zweier Mischkristalle in der Nähe des Punktes k gelten. Infolgedessen kann der thermische Effekt zu Beginn der Entmischung nur außerordentlich gering sein. Er wird aber mit fortschreitender Entmischung wachsen und kann dann auf der Kurve ef merklich werden. Die Temperaturen dieser Kurve bezeichnen also nicht die des Beginns der Entmischung, die der Gleichgewichtskurve ckd. Die Existenz von thermischen Effekten bei den Temperaturen der Kurve ef beweist auch durchaus nicht, daß es sich hier um eine solche Entmischung handelt, es könnte sich auch um die Bildung einer Verbindung handeln. Beweisender wäre die Struktur der Konglomerate, in denen die Entmischung eingetreten ist. Ihre Kristallite müßten aus zwei Arten von Mischkristallen bestehen. Insbesondere gilt das für das Konglomerat der Zusammensetzung der maximalen Temperatur des thermischen Effektes.

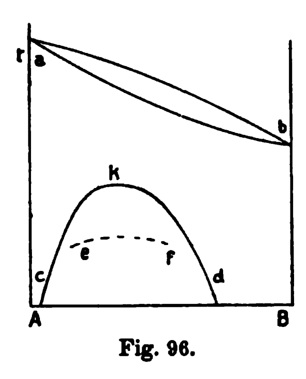


Fig. 96.

Bei metallischen Mischkristallen ist diese Art der Entmischung nicht gefunden worden, wohl aber bei den Mischkristallen des KCl mit NaCl.[1] Diese Mischkristalle werden, nachdem zwischen 300 und 400° in ihnen eine Wärmeentwicklung stattgefunden hat, trübe, während KCl und NaCl diese Erscheinung nicht zeigen. Die mikroskopische Struktur der Mischkristalle, nachdem sich in ihnen die Wärmeentwicklung vollzogen hat, ist leider nicht genau untersucht worden. Daß es sich aber hier um eine Entmischung analog der Entmischung von Flüssigkeitsgemischen handelt, folgt aus den Bestimmungen der Lösungswärmen von Beketow, Kurnakow und Žemcžužny (Tab. 20).[1]

Bei der Mischung der Salze im anisotropen Zustande (Mischkristallbildung) würde also Wärme absorbiert werden, was mit der beobachteten Entwicklung von Wärme bei der Trübung der Salzkonglomerate übereinstimmt. Da bei den Mischkristallen von KBr + NaBr

[1] Kurnakow u. Zemcžužny, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **52**, 186 (1907).

Tabelle 20.

Lösungswärmen pro Doppelmol

	KCl + NaCl	KBr + NaBr	KJ + NaJ
des mechanischen Gemenges	— 5700	— 5248	— 3890 cal.
des Mischkristalles	— 3607 abgeschreckt	— 3823	— 2684 cal.
nach Eintritt der Trübung .	— 4820		
nach längerem Erhitzen auf 150°	— 5700		

und KJ + NaJ während ihrer Abkühlung weder eine Wärmeentwicklung noch eine Trübung zu bemerken ist, so ist ihre Lösungswärme von der Art der Abkühlung unabhängig. Bei den Mischkristallen von KCl + NaCl ist das aber nicht der Fall. Die Wärmeabsorption bei der Lösung einer schnell abgeschreckten und daher klar gebliebenen Masse ist wie bei den anderen Salzen erheblich kleiner, als die des mechanischen Gemenges. Bei langsamerer Kühlung nach Eintritt der Trübung wird aber diese Differenz kleiner und verschwindet nach längerem Erhitzen der trüben Masse auf 150°. Bei dieser Temperatur wird also die Entmischung des Mischkristalles KCl + NaCl fast vollständig.

Wenn sich in einer Reihe von Mischkristallen die Mischungslücke mit sinkender Temperatur vergrößert, die beiden Löslichkeitslinien, welche die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle in Abhängigkeit von der Temperatur angeben, also bei sinkender Temperatur divergieren, so entmischen sich die gesättigten Mischkristalle mit sinkender Temperatur, indem sich in ihren Kristalliten Kristallfäden derjenigen Kristallart bilden, mit der sie im Gleichgewicht sind. Da die Mengen dieser Kristallart gering sind, und von der Entmischungswärme dasselbe gilt, so findet man auf den Abkühlungskurven keine Verzögerungen der Abkühlungen. Das einzige Mittel zum Nachweis der Entmischung ist die mikroskopische Untersuchung. Durch Erhitzen des Konglomerates über die Temperatur des Beginns der Entmischung und darauf folgendes Abschrecken kann die Entmischung übersprungen werden. Indem man auf verschiedene Temperaturen erhitzt, darauf abschreckt und untersucht, ob die Entmischung eingetreten ist oder nicht, kann man die Temperatur des Beginns der Entmischung feststellen. Führt man das für eine Reihe von Konglomeraten wenig verschiedener Zusammensetzung aus, so kann man die Temperatur-Konzentrations-

kurve, die Sättigungskurve, auf der die Entmischung beginnt, feststellen. Je stärker sich die Sättigungskonzentration mit der Temperatur ändert, um so leichter läßt sich die Entmischung feststellen. Da diese Entmischungserscheinungen relativ selten beobachtet werden, so ändert sich offenbar die Sättigungskonzentration in der Regel sehr wenig mit der Temperatur, oder die Entmischung entzieht sich der Beobachtung, weil sie zu langsam verläuft.

Beispiele für diese Art von Entmischungen findet man bei den Legierungen Ni-Si, Ag-Sn, Fe-Au, Cu-Sn und Cu-Zn:

a) Die Ni-Si-Legierungen[1] mit 0—11.6 Atomproz. Si müßten, nach den thermischen Erscheinungen bei ihrer Kristallisation zu urteilen, aus in und unter sich homogenen Kristalliten bestehen. Schreckt man diese Legierungen von 1000° ab, so trifft diese Erwartung auch zu. Kühlt man sie aber möglichst langsam ab, so sieht man auf ihren Schliffflächen dunkle Polygone, getrennt durch helle feine Linien. Dieses helle Strukturelement entspricht einem Mischkristall mit 27—28 Atomproz. Si, während die dunkel geätzten Polyederflächen aus fast Si-freiem Ni bestehen. Bei schnellerer Abkühlung können Zwischenstadien der Entmischung beobachtet werden.

b) Die Ag-Sn-Legierungen[2] mit 17—27 Gewichtsproz. Sn kristallisieren bei langsamer Abkühlung wie die mit 0—17 % Sn als

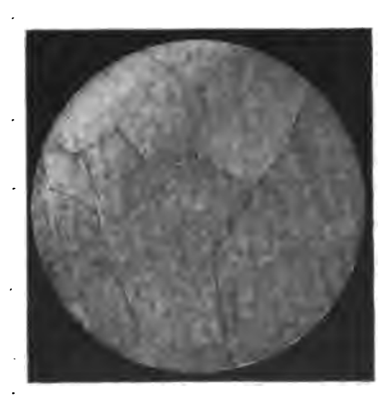


Fig. 97.
22 % Sn, 78 % Ag. Abgeschreckt bei 490—500°, nach langsamer Abkühlung. Geätzt mit $NH_3 + H_2O_2$. 68 fache Vergrößerung.



Fig. 98.
25 % Sn, 75 % Ag. Sehr langsam abgekühlt bis 200°. Geätzt mit $H_2O_2 + NH_3$. 68 fache Vergrößerung.

[1] W. Guertler u. G. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **49**, 93 (1906).
[2] J. Petrenko. *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **53**, 200 (1907),

homogene Mischkristalle. Bei 480° ist die Kristallisation der Legierung mit 27 % Sn beendigt. Fig. 97 gibt die durchaus homogene Kristallitenstruktur der bis 490° langsam abgekühlten und dann abgeschreckten Legierung mit 22 % Sn wieder. Kühlt man aber von 490° an langsam weiter ab, so tritt ein Zerfall der homogenen Kristallite ein (Fig. 98), indem sich in ihnen die hellen, feinen, gerichteten Nadeln der Verbindung Ag_3Sn ausscheiden, die sich an den ursprünglichen Grenzen der Kristallite zu breiteren Säumen vereinigen.

c) Die Fe-Au-Legierungen mit 65—85 Gewichtsproz. Au.[1] Fe und Au bilden zwei Reihen von Mischkristallen; in der goldreichen Reihe nimmt die Löslichkeit von Fe in kristallisiertem Au, die bei 1170° 37 % Fe beträgt, mit sinkender Temperatur stark ab, so daß die Löslichkeit des Fe im Au bei 400° nur noch ungefähr 20 % Fe beträgt. Dementsprechend tritt eine deutlich sichtbare Entmischung der Au-reichen Mischkristalle bei sinkender Temperatur ein. Diese Entmischung macht sich bei schwächerer Vergrößerung durch eine Braunfärbung der betreffenden Mischkristalle geltend. In Fig. 99 sieht man um den dunkel geätzten eisenreichen Mischkristall mit etwa 20 % Au Höfe, die getüpfelt erscheinen und die von den nicht geätzten Partien des goldreichen Mischkristalles mit 80 % Au umgeben sind. Bei stärkerer Vergrößerung ist deutlich zu erkennen, daß die Tüpfelung durch Nädelchen des Mischkristalls mit 20 % Au verursacht wird.

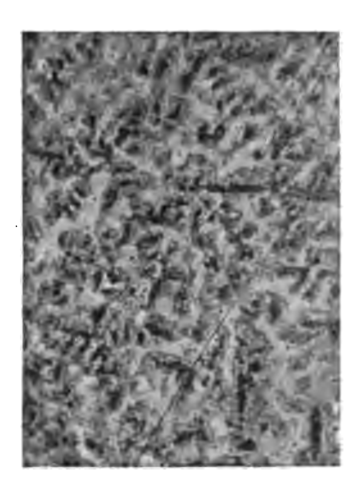


Fig. 99.
30 % Fe, 70 % Au. Geätzt mit HNO_3 1 : 20.
70fache Vergrößerung.

d) Bei den Zn-Cu-Legierungen sind sogar zwei Mischungslücken beobachtet worden[2], die sich mit abnehmender Temperatur vergrößern. Dabei verschieben sich die Grenzen der einen mit abnehmender Temperatur von 30—37 % Zn bei 910° zu 37—45 % Zn bei 400°, indem die Löslichkeit von Zn in den kupferreichen Misch-

[1] E. Isaac u. G. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 53, 291 (1907).
[2] Shepherd, *Journ. phys. Chem.* 8, 421 (1904).

kristallen mit sinkender Temperatur zunimmt. Bei der anderen Mischungslücke verkleinert sich die Löslichkeit des Cu und des Zn mit abnehmender Temperatur. Siehe hierüber das Zustandsdiagramm der Zn-Cu-Legierungen (S. 289). Über die Mischungslücken der Cu-Sn-Legierungen ist S. 284 nachzulesen.

Eine merkliche Zunahme der Löslichkeit von NiAl im kristallisierten Ni bei sinkender Temperatur wurde von A. Gwyer[1] festgestellt.

2. Die durch polymorphe Umwandlungen einer Komponente bedingten Reaktionen.

Roozeboom[2] hat die verschiedenen möglichen Fälle erschöpfend diskutiert. Zeigt in einer Mischkristallreihe die eine Komponente eine polymorphe Umwandlung, so wird dadurch das Lösungsmittel diskontinuierlich verändert; dementsprechend wäre auch eine diskontinuierliche Änderung der Löslichkeit eines fremden Stoffes infolge der polymorphen Umwandlung zu erwarten. Von diesem Standpunkt aus hat Roozeboom seinerzeit deutlich auftretende Entmischungen infolge polymorpher Umwandlungen erwartet. Diese Erwartungen werden aber von der Erfahrung bei den Umwandlungen ferromagnetischer Metalle in der Regel nicht bestätigt, wohl aber bei manchen Umwandlungen in anderen metallischen Stoffen. Auf die diesbezüglichen Umwandlungen bei den Legierungen des Cu mit Zn und Sn wird bei ihrer Beschreibung einzugehen sein. Wir beschränken uns hier auf die Wirkung der Umwandlungen ferromagnetischer Metalle Fe, Co und Ni, welche mit anderen Metallen häufig Mischkristallreihen bilden. Die sonst in Betracht kommenden Metalle mit Umwandlungspunkten: Tl, Zn und Sn, bilden nur in relativ seltenen Fällen mit anderen Metallen Mischkristalle.

Die Umwandlungspunkte der ferromagnetischen Metalle liegen bei folgenden Temperaturen:

Fe	Co	Ni
770°	1150°	350°
890°		
1410°		

In 31 Mischkristallreihen, welche diese drei Metalle: Fe, Co und Ni mit anderen Elementen bilden, treten nachweisbare Ent-

[1] A. Gwyer, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **57**, 137 (1908).
[2] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **30**, 413 (1899).

mischungen infolge der Umwandlung des ferromagnetischen Metalles nur bei den in folgender Zusammenstellung mit + gekennzeichneten Mischkristallreihen auf. In den mit 0 bezeichneten Mischkristallreihen konnten Entmischungen nicht konstatiert werden, obwohl die betreffende Umwandlung sich auch in diesen Mischkristallen vollzog, wie entweder durch Auftreten thermischer Effekte oder durch Bestimmung der Temperaturen des Verlustes und der Wiederkehr ihrer Magnetisierbarkeit nachgewiesen wurde.

Tabelle 21.

Fe–C	+	—		Ni–C	?
Fe–Si	0	Co–Si	0	Ni–Si	+
—		Co–Sb	0	Ni–Sb	0
Fe–Sn	0	Co–Sn	0	Ni–Sn	0
Fe–Al	0	Co–Al	0	Ni–Al	0
Fe–Cu	?	Co–Cu	0	Ni–Cu	0
—		—		Ni–Ag	0
Fe–Au	0	Co–Au	0	Ni–Au	0
Fe–Zn	0	—		—	
Fe–Cr	?	Co–Cr	0	Ni–Cr	0
Fe–Pt	0	—		—	
Fe–Mn	0	Co–Mn	0	Ni–Mn	0
Fe–Ni	0	Co–Ni	0	—	
Fe–Co	0	—		—	

In den Eisen-Kohlenstoff-Mischkristallen tritt die Entmischung nicht infolge der Umwandlung des nicht-ferromagnetischen Eisens in das ferromagnetische Eisen, sondern infolge der Umwandlung eines nicht-ferromagnetischen Eisens in eine andere ebenfalls nicht-ferromagnetische Eisenmodifikation ein. Näheres hierüber ist beim Eisen-Kohlenstoff-Diagramm nachzulesen.

Die Tatsache, daß die Umwandlung ferromagnetischer Mischkristalle in allen Fällen, in denen sie durch die Umwandlung des ferromagnetischen Lösungsmittels bedingt ist, von keiner merklichen Entmischung und keinen irgendwie sonst sichtbaren Strukturänderungen begleitet wird, läßt zwei Deutungen zu. Man könnte annehmen, daß die magnetisierbaren Mischkristalle unterhalb der Umwandlungstemperatur übersättigt sind, weil die Entmischungsgeschwindigkeit bei der betreffenden Temperatur schon zu gering

ist. Man könnte aber auch der Ansicht sein, daß die Kurven des Verlustes und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit der Mischkristallreihen ferromagnetischer Metalle wirkliche Gleichgewichtskurven sind, und daß, da beide Kurven zusammenfallen, Entmischungen nicht beobachtet werden.

Die Gleichgewichtslehre läßt auch diesen Fall zu. Wenn nämlich die ersten und zweiten Differentialquotienten der thermodynamischen Potentiale ζ_1 und ζ_2 nach der Konzentration c der beiden Mischkristallreihen für ihre Gleichgewichtstemperaturen bei der Konzentration, für die $\zeta_1 = \zeta_2$ ist, einander gleich sind, also bei $\zeta_1 = \zeta_2$: $\frac{d_T \zeta_1}{d c} = \frac{d_T \zeta_2}{d c}$ und $\frac{d_T^2 \zeta_1}{d c^2} = \frac{d_T^2 \zeta_2}{d c^2}$, so berühren sich die beiden ζ-Kurven bei der Temperatur und Konzentration des Gleichgewichts, und die Tangente an beide Kurven berührt dieselben nicht in zwei Punkten verschiedener Konzentration, sondern in ein und demselben Punkte derselben Konzentration. Es können also, wenn nur jene Bedingungen erfüllt sind, auch zwei Mischkristalle derselben Zusammensetzung miteinander im Gleichgewicht sein, das heißt, bei der Umwandlung wird bei Erfüllung jener Bedingungen eine Entmischung nicht eintreten.

Die Erfüllung jener Bedingungen verlangt aber singuläre atomistische Verhältnisse. Vielleicht wird denselben folgende Vorstellung gerecht.

Die Umwandlungen der drei ferromagnetischen Metalle, bei denen ihre magnetische Permeabilität verschwindet bezw. wiederkehrt, sind nicht mit merklichen Strukturänderungen des Metalles, also auch nicht mit Änderungen des kristallographischen Systems verknüpft. Diese Tatsache macht es sehr wahrscheinlich, daß im magnetisierbaren und im nichtmagnetisierbaren Zustande die Moleküle der ferromagnetischen Metalle dasselbe Raumgitter besitzen, daß also der Unterschied dieser thermisch verschiedenen Formen nur in einer Isomerie ihrer Moleküle besteht. Es wäre möglich, daß diesen besonderen atomistischen Verhältnissen auch eine besonders nahe Verwandtschaft der beiden ζ-Flächen ($\zeta = f(T, c)$) entspricht.

Das Fehlen der Entmischungserscheinungen bei der Umwandlung ferromagnetischer Mischkristalle, falls dieselbe nicht durch Ausscheidung einer Verbindung wie des Eisenkarbides eintritt, weist auf besondere Verhältnisse hin, die bei den betreffenden Gleichgewichten auftreten. Bei anderen Mischkristallen, wie bei

denen vieler Salze, ist, wie die Untersuchungen der Mitarbeiter[1] Roozebooms erwiesen haben, die Umwandlung in der Regel von merklichen Entmischungserscheinungen begleitet, die sich in merklichen Temperaturintervallen vollziehen. Den Typus der durch eine Umwandlung der einen Komponente in einer Mischkristallreihe verursachten Veränderungen stellt das Diagramm Fig. 100 dar.

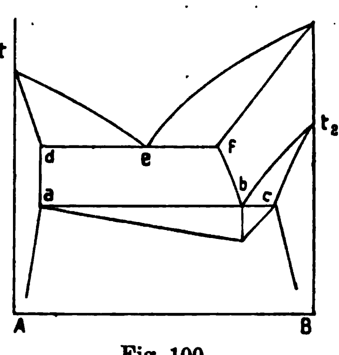


Fig. 100.

Der Stoff B hat bei der Temperatur t_2 einen Umwandlungspunkt. Diese Umwandlung tritt in der ganzen Reihe der B-reichen Mischkristalle, die sämtlich isomorph sind, ein, aber während sie beim reinen Stoff B bei einer bestimmten Temperatur zu Ende verläuft, braucht sie hierzu bei den Mischkristallen ein Temperaturintervall. Der Verlauf der Umwandlung ist in dieser Hinsicht und auch sonst ganz analog dem der Kristallisation einer Reihe von Mischkristallen mit einer Mischungslücke (Fall 7 S. 153). Die Kurve der Entmischung fb und die des Beginns der Umwandlung t_2b schneiden sich im eutektischen Punkte b. Dieser Mischkristall ist also bei der Temperatur des Punktes b sowohl mit dem Mischkristall c als auch mit dem Mischkristall a gesättigt und im Gleichgewicht. Sein Zerfall in a und c vollzieht sich bei konstanter Temperatur. Dadurch entsteht auf der Abkühlungskurve ein Haltepunkt, der in allen Legierungen, welche den Mischkristall b enthalten, wiederzufinden ist. Die Zeitdauer dieses Haltepunktes hat im Punkte b ihren maximalen Betrag und verschwindet in den Punkten c und a. Durch die Punkte b, c und a sind die Zusammensetzungen der drei Mischkristalle bestimmt, die sich an der bei konstanter Temperatur verlaufenden Reaktion beteiligen. Wenn die Lage der Punkte d, e und f, welche die analoge Reaktion bei der Kristallisation bestimmen, bekannt ist — aus der Zeitdauer der durch sie verursachten Haltepunkte können diese Punkte abgeleitet werden —, so ist damit der Hauptteil des Zustandsdiagrammes festgestellt. Denn durch diese Punkte müssen die Kurven des Gleichgewichts zweier Phasen: zweier Kristallarten oder einer

[1] KNO_3-$TlNO_3$ C. van Eyk, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **30**, 430 (1899); $NaNO_3$-KNO_3, $NaNO_3$-$AgNO_3$ Hissink l. c. **32**, 537 (1900); $HgBr_2$-HgJ_2 Reinders l. c. **32**, 494 (1900).

Schmelze und einer Kristallart, gehen, indem sie sich in diesen Punkten schneiden.

In einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen kann es durch polymorphe Umwandlung ebenfalls zu Entmischungen kommen, wenn eine Verbindung mit ihren Komponenten eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet. Mg und Cd bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen (Fig. 101), bei deren Kristallisation sich die Temperaturintervalle der Kristallisation bei 81 % Cd, entsprechend der Zusammensetzung der Verbindung MgCd, auffallend verkleinern.[1] Man darf also annehmen, daß die Moleküle der Verbindung MgCd mit denen des Mg und Cd isomorph mischbar sind. Auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 81 % Cd findet sich bei 248° ein deutlicher Haltepunkt, Punkt *F*. Auf den Abkühlungskurven der etwas Mg- und der etwas Cd-reicheren Legierungen finden sich intervallartige Verzögerungen, die zwischen je zwei vom Punkte *F* ausgehende Linien fallen. Man darf also annehmen, daß in den aus der Schmelze ausgeschiedenen Molekülen der Verbindung eine Polymerisation oder Isomerisation vor sich geht und dieselben infolgedessen ein anderes Raumgitter besetzen.

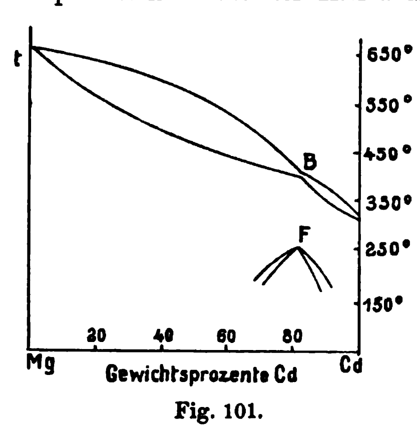


Fig. 101.

3. Die Bildung und der Zerfall von Verbindungen.

Man ist offenbar früher der Ansicht gewesen, daß die Kräfte, welche die Moleküle des Raumgitters in ihren Bewegungsbahnen erhalten, so groß sind, daß sie diese nicht verlassen können, um sich an chemischen Reaktionen zu beteiligen. Die Erfahrung hat aber gelehrt, daß, wenn Bildung oder Spaltung von Verbindungen im anisotropen Zustande eintreten, dieselben häufig mit linearen Geschwindigkeiten verlaufen, welche von der Größenordnung der linearen Kristallisationsgeschwindigkeiten sein müssen, da sie bis

[1] G. Grube, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **49**, 72 (1906).

zu ihrem Maximalwert nur durch die Größe des Wärmeflusses bedingt werden, denn auf den Abkühlungskurven rufen diese Reaktionen Haltepunkte hervor.

In einem Mischkristall von der Zusammensetzung der sich in ihm bildenden Verbindung sind die Bedingungen für einen schnellen Ablauf der Reaktion so günstig wie nur möglich, da sich die Moleküle, aus denen sich die Verbindung bildet, nebeneinander befinden. Wenn also bei einer bestimmten Temperatur ein Stabilitätswechsel für die Verbindung und den Mischkristall gleicher Zusammensetzung eintritt, indem hier die Kurven der Partialdrucke ihrer Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur sich schneiden, oder für die analogen Kurven ihrer thermodynamischen Potentiale dasselbe zutrifft, so sollte man, hinreichende Beweglichkeit der Moleküle im Raumgitter vorausgesetzt, einen schnellen Verlauf der Bildung oder Spaltung der Verbindungsmoleküle erwarten.

Tritt der Stabilitätswechsel für die Verbindung und den Mischkristall derselben Zusammensetzung bei der Temperatur des Punktes c ein, Fig. 102, so können die Kurven des Beginns und des Endes der Reaktion in den A-reicheren oder A-ärmeren Mischkristallen ein Maximum im Punkte c haben, in dem sie sich berühren müssen, oder die beiden Kurven steigen zu höheren Temperaturen bei wachsendem oder abnehmendem Gehalt an A und berühren sich im Punkte c, in dem die Tangente parallel der Konzentrationsachse verläuft. Die Konzentrationsgrenzen, bis zu denen sich die Reaktion in den A- bezw. B-reichen Mischkristallen noch verfolgen läßt, werden nicht ganz bestimmt sein. Aus den Konzentrationen dieser Grenzen ließen sich vielleicht Schlüsse auf die Zahl der Moleküle in einem Element des Raumgitters ziehen. Charakteristisch für diesen Fall ist, daß die Konglomerate nach der Reaktion aus je einer Art von Kristalliten bestehen. An den Grenzen a und b, bis zu denen sich die Umwandlungsintervalle verfolgen lassen, brauchen nur Teile der Kristallite umgewandelt zu sein. Hier würde das Konglomerat aus zwei Kristallarten bestehen können.

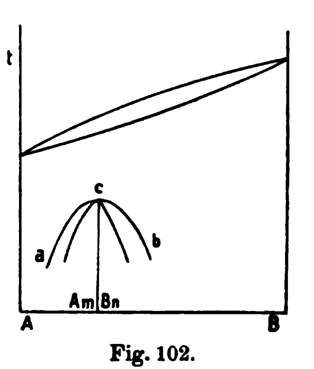


Fig. 102.

Die Umwandlung in den Mischkristallen von d- und l-Kampfer-

oxim[1], deren Kurve des Beginns der Umwandlung ein sehr ausgesprochenes Maximum bei gleichen Mengen beider Oxime zeigt, entspricht ihren thermischen Kennzeichen nach der Bildung einer Verbindung in einer lückenlosen Mischkristallreihe.

In den Mischkristallen der Fe-Pt-Legierungen vollzieht sich eine Umwandlung.[2] Bei 1280° findet sich auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 80% Pt ein Haltepunkt, welcher auf die Bildung der Verbindung FePt, die etwa 80% Pt enthalten würde, zurückgeführt werden kann. Die Lage des Haltepunktes und der Kurven des Beginns und des Endes der Umwandlungen ist in Fig. 103 dargestellt. Diese beiden Kurven steigen durch den Haltepunkt mit wachsendem Pt-Gehalt zu höheren Temperaturen. In ihrem Berührungspunkte ist die Tangente der Konzentrationsachse parallel.

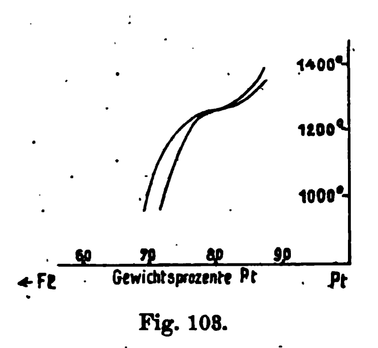


Fig. 103.

Im Ni-reicheren Teile der Mischkristallreihe Ni-Fe hat die Kurve des Verlustes der Magnetisierbarkeit bei Steigerung der Temperatur ein deutliches Maximum[3], das bei der Konzentration liegt, die der Formel Ni_2Fe entspricht (s. Fig. 146, S. 269). Doch kann nicht behauptet werden, daß es sich hier um die Bildung der Moleküle Ni_2Fe in den Mischkristallen handelt, da die betreffende Umwandlung unter Verlust des Ferromagnetismus in allen Mischkristallen vom reinen Ni bis zur Legierung mit 33% Ni eintritt. Daher kann die Umwandlung des Mischkristalles Ni_2Fe auch als eine Folge der Umwandlung des Ni aufgefaßt werden.

Auch der Zerfall der Glieder einer Mischkristallreihe in die Kristalle zweier Verbindungen ist beobachtet worden.[4] Sb und Pd bilden eine Reihe von Mischkristallen mit 58 bis 62% Pd. Auf der Abkühlungskurve des Mischkristalls mit 59.6% Pd, dessen Zusammensetzung der Formel Pd_5Sb_3 entspricht, findet sich bei 528° ein Haltepunkt. Nach dieser Wärmeentwicklung bleiben die betreffenden Kristallite in sich homogen. In den Mischkristallen

[1] Adriani, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 33, 468 u. 475 (1900).
[2] Isaac u. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 55, 63 (1907).
[3] Guertler u. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 45, 205 (1906).
[4] Sander, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 75, 97 (1912).

mit mehr als 59.6 % Pd wird die Wärmeentwicklung von der Bildung heller und dunkler Lamellen begleitet (Fig. 104). Die hellen Lamellen sind ein Mischkristall mit 68.5 % Pd und die dunkleren die Verbindung Pd_5Sb_3. Eine Wärmeentwicklung, begleitet von der Spaltung der ursprünglich homogenen Mischkristalle in Lamellen verschiedener Zusammensetzung, tritt auch in den Mischkristallen mit weniger als 59.6 % Pd ein. Die Zusammensetzung der hier gebildeten Lamellen entspricht den Formeln Pd_5Sb_3 und PdSb. Als Ursache des Zerfalls der Mischkristalle von 58 bis 62 % Pd darf man die Bildung der Moleküle Pd_5Sb_3 in den ursprünglich homogenen Mischkristallen vermuten.



Fig. 104.
60 % Pd, 40 % Sb.
68 fache Vergrößerung.

Die Bildung einer neuen Kristallart aus zwei vorhandenen bei der Abkühlung ist in den folgenden drei Fällen mikroskopisch und thermisch näher verfolgt worden.

Tl und Sb[1] kristallisieren aus ihren flüssigen Mischungen, ohne merkliche Mengen voneinander aufzunehmen. Bei 195° ist die Kristallisation beendigt, 8° tiefer tritt aber auf den Abkühlungskurven ein unerwarteter Haltepunkt auf, dessen Zeitdauer bei der Zusammensetzung, die der Formel $SbTl_3$ entspricht, seinen maximalen Wert hat und der in allen Mischungen merklich ist. Dementsprechend ist anzunehmen, daß Sb- und Tl-Kristallite zu denen der Verbindung $SbTl_3$ zusammentreten. Da diese Verbindung 3 Gewichtsprozente Tl mehr als das feinkörnige Eutektikum enthält, so kann sich fast das ganze Eutektikum unter Hinterlassung einer geringen Sb-Menge in die Verbindung $SbTl_3$ verwandeln. Die mikroskopische Untersuchung ergab das Vorhandensein von strohgelben Massen, deren Mengen sich der Zeitdauer der Haltepunkte parallel in den Legierungen verschiedener Zusammensetzung änderten.

Ni bildet mit Sb eine Reihe von Mischkristallen, indem es bis zu 8 % Sb aufnimmt. Andererseits bildet die Antimon-Nickel-Verbindung Ni_5Sb_2 ebenfalls Mischkristalle, indem sie bis zu 1.5 % Ni aufnehmen kann. Die Kristallisation der betreffenden flüssigen Mischungen beschreibt Fig. 105.[2] Bei 1100° bestehen also die Ni-Sb-Legierungen aus einem Gemenge zweier gesättigter Misch-

[1] Williams, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **50**, 127 (1906).
[2] Lossew, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **49**, 58 (1906).

kristalle *f* und *h*. Bei 677° tritt auf ihren Abkühlungskurven ein Haltepunkt auf, dessen maximale Zeitdauer bei 66% Ni liegt. Der Verbindung Ni_4Sb würde ein Ni-Gehalt von 66.14% Ni entsprechen. Auf Grund der thermischen Erscheinungen darf man also schließen, daß bei 677° sich folgende reversible Reaktion vollzieht:

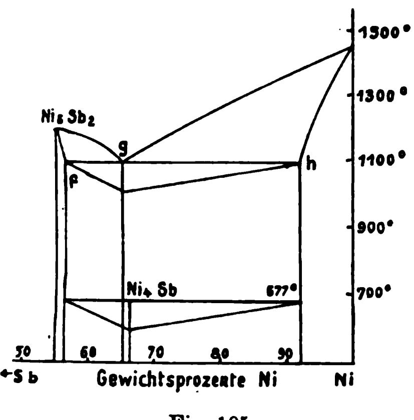


Fig. 105.

$$x \cdot f + y \cdot h \rightleftarrows Ni_4Sb \,.$$

Die mikroskopische Untersuchung hat diese Vermutung in allen Einzelheiten bestätigt. Schreckt man die Legierung der eutektischen Zusammensetzung mit 65.2% Ni ab, wodurch die Bildung der Verbindung Ni_4Sb übersprungen wird, so erhält die Legierung ein rein eutektisches Gefüge (Fig. 106). Kühlt man sie langsam



Fig. 106.
65.21% Ni, 34.79% Sb. Abgeschreckt.
Geätzt mit HNO_3.
190fache Vergrößerung.



Fig. 107.
65.21% Ni, 34.79% Sb. Sehr langsam abgekühlt. Geätzt mit HNO_3.
190fache Vergrößerung.

ab, so erhält man eine Masse, bestehend aus unter sich homogenen Kristalliten, in der nur winzige Mengen des Mischkristalls *f* eingeschlossen sind (Fig. 107). Der Umstand, daß die Verbindung nur

wenig Ni-reicher als das Eutektikum g, und der, daß das Eutektikum sehr feinkörnig ist, begünstigen den vollständigen Verlauf der Bildung der Verbindung im Eutektikum außerordentlich. Fig. 108 zeigt, daß in einer Sb-reichen Legierung der Mischkristall f von einer Rinde der Verbindung Ni_4Sb umgeben ist. Da sich offenbar die Kristallite f selbst an der Reaktion beteiligt haben, ist der dunkle Rückstand, der die Rinden umgibt, reicher an f als das Eutektikum.

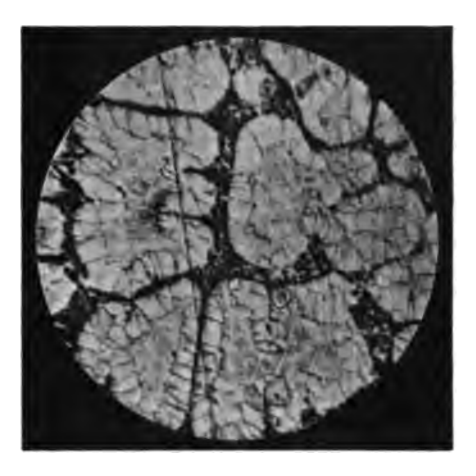


Fig. 108.
60 % Ni, 40 % Sb. Geätzt mit HNO_3. 145fache Vergrößerung.

Eine ganz analoge Reaktion wurde in den Ni-Sn-Legierungen zwischen 60 und 85 % Ni beobachtet.[1] Hier besteht bei 855° das Gleichgewicht

$$Ni_4Sn \rightleftarrows x\, Ni_3Sn + y \cdot t,$$

wo t den Mischkristall mit 15 % Sn bedeutet. Bei der Abkühlung bildet sich Ni_4Sn, bei der Temperatursteigerung zerfällt Ni_4Sn in die beiden Kristallarten Ni_3Sn und t. Die Bildung von Ni_4Sn wird schwerer vollständig als die von Ni_4Sb.

Die Verbindungen $SbTl_3$, Ni_4Sb und Ni_4Sn sind exotherm. Es können sich aber auch endotherme Verbindungen aus zwei Kristallarten bilden. Im Gegensatz zu den exothermen Verbindungen, die beim Sinken der Temperatur entstehen, entstehen die endothermen beim Steigen der Temperatur.

Die Verbindung Ni_3Sn spaltet sich beim Abkühlen in Ni_3Sn_2 und Ni_4Sn. Beim Erhitzen bildet sie sich aus diesen beiden Kristallarten. Bei 837° besteht das Gleichgewicht:

$$5\, Ni_3Sn \rightleftarrows Ni_3Sn_2 + 3\, Ni_4Sn.$$

Fig. 109 zeigt die homogenen Kristallite der über 837° beständigen Verbindung Ni_3Sn und Fig. 110 den Zerfall der homogenen Kristallite bei langsamer Abkühlung in Nadeln und Lamellen zweier Kristallarten.

---

[1] Voss, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 57, 34 (1908).



Fig. 109.
60% Ni, 40% Sn. Schnell gekühlt.
180fache Vergrößerung.

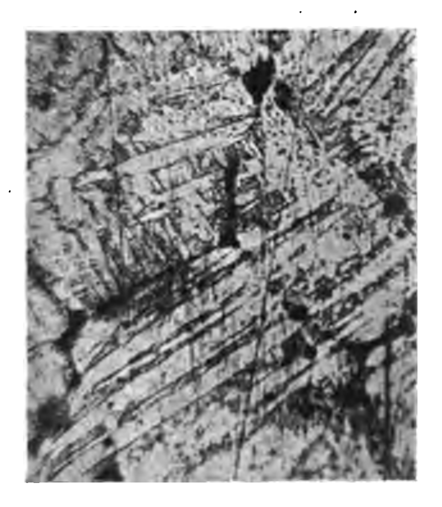


Fig. 110.
60% Ni, 40% Sn. Langsam gekühlt.
180fache Vergrößerung.

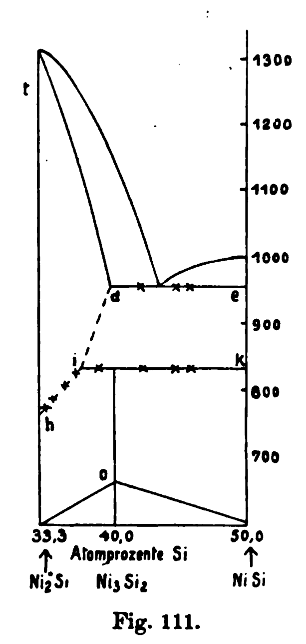


Fig. 111.

In den Ni-Si-Legierungen[1] mit 33.3 bis 50.0 Atomproz. Si (19.2—33.2 Gewichtsproz. Si) vollzieht sich beim Abkühlen die Bildung der Verbindung Ni_3Si_2, indem die Mischkristalle bei den Temperaturen der Linie *hi*, Fig. 111, in $Ni_2Si + Ni_3Si_2$ zerfallen, und bei der Temperatur der Horizontalen *ik* der gesättigte Mischkristall *i* mit den Kristalliten der Verbindung NiSi die der Verbindung Ni_3Si_2 bildet. Da man sich die Mischkristalle der Reihe *hi* aus Molekülen von Ni_2Si und NiSi aufgebaut vorstellen darf, so kann man, atomistisch gedacht, die auf den Linien *hi* und *ik* verlaufenden Reaktionen auf ein und dieselbe Reaktion, die Bildung der Moleküle Ni_3Si_2 aus den Molekülen Ni_2Si und NiSi zurückführen. Diese Reaktionsgleichung ergibt sich auch aus der Zeitdauer der Haltepunkte, die bei den Temperaturen der Linien *hi* und *ik* auftreten. In den homogenen Kristalliten der Reihe *hi*,

[1] Guertler u. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 49, 93 (1906).

die man bei schneller Abkühlung ebenfalls erhalten kann, entstehen die geordneten hellen Nadeln der Verbindung Ni_3Si_2, Fig. 112. Zum Verwechseln ähnliche Strukturen erhält man bei den Co-Si-Legierungen[1] derselben Zusammensetzung, in denen sich beim Abkühlen die Verbindung Co_3Si_2 aus Co_2Si und CoSi bildet.



Fig. 112.
34.6 Atomprozente Si, 65.4 Atomprozente Ni. Langsam gekühlt. 70fache Vergrößerung.

Die Erfahrungen über das häufige Vorkommen schnell verlaufender Umwandlungen ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung im sogenannten festen Zustande lehren, daß die Moleküle in den Raumgittern ziemlich beweglich sind. Da bei diesen Reaktionen, den polymorphen Umwandlungen, wahrscheinlich nicht selten zwei Moleküle desselben Stoffes zusammentreten, so ist auch das Auftreten schnell verlaufender Reaktionen in einer oder sogar in zwei Kristallarten nicht so wunderbar, wie es vom Standpunkte der alten Auffassung, welche feste Körper als starre Gebilde betrachtete, erscheinen würde.

Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit der anisotropen Moleküle eines Stoffes in den Kristallen eines anderen Stoffes nur hinreichend groß ist, so wird durch den Umstand, daß die beiden Molekülarten anisotrop sind, ihre Reaktionsfähigkeit nicht behindert. Jedenfalls gilt das für metallische Stoffe, für welche hierüber Versuche vorliegen.

Man kann nämlich zu denselben Legierungen, die man in der Regel durch Zusammenschmelzen von Metallen und darauf folgende Abkühlung der erhaltenen Schmelze herstellt, noch auf einem anderen Wege gelangen, indem man nämlich die Metalle in Pulverform zusammenpreßt und dann auf eine Temperatur bringt, bei der noch keine Schmelzung eintritt, ihre Diffusionsgeschwindigkeit aber schon

[1] Lewkonja, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 59, 331 (1908).

merklich ist. Dann bilden sich mit der Zeit, häufig sehr langsam, dieselben Strukturelemente, die beim Erkalten der Schmelze entstehen. Allerdings sind die auf beiden Wegen dargestellten Legierungen derselben Zusammensetzung ihrer Struktur nach voneinander unterschieden. Diese Versuche lehren also, daß durch den Zustand der Anisotropie die Moleküle der Metalle in ihrer Reaktionsfähigkeit nicht behindert werden.

4. Die beim Zusammenpressen gepulverter Metalle erhaltenen Konglomerate und ihr Verhalten beim Erhitzen.

W. Spring[1] gab an, daß beim Zusammenpressen der Komponenten des Roseschen Metalles und der Woodschen Legierung die bei 5000 Atmosphären erhaltenen Preßstücke sich bei Temperaturen verflüssigen, die von den Schmelzpunkten der durch Zusammenschmelzen erhaltenen Legierungen nicht wesentlich verschieden sind. Auch hat schon Hallock[2] darauf aufmerksam gemacht, daß beim Mischen der pulverförmigen Komponenten jener Legierungen unter gewöhnlichem Drucke die Schmelzung schon tief unterhalb der Schmelzpunkte der Komponenten (wahrscheinlich bei einem der eutektischen Punkte) erfolgt. Ferner gab Spring an[1], daß man durch wiederholtes Zusammenpressen und Raspeln von Zink und Kupfer ein Konglomerat erhalten kann, welches nur etwas dunkler gefärbt ist, als das gewöhnliche Messing.

Die Frage, ob der Druck an sich legierungsbildend wirkt, indem er die Diffusionsgeschwindigkeit der miteinander zusammengepreßten Metalle wesentlich erhöht und dadurch Anlaß zur Bildung von Verbindungen gibt, die für viele durch Zusammenschmelzen ihrer Komponenten erhaltene Legierungen charakteristisch sind, war also nicht entschieden. Zur Entscheidung dieser Frage kommen vor allen Dingen drei Methoden in Betracht: die mikroskopische, die thermische und die Bestimmung des elektrischen Widerstandes.

Preßt man das Feilicht zweier Metalle, wie etwa Zn und Cd oder Cu und Ag, welche miteinander weder eine Verbindung eingehen, noch Mischkristalle bilden, im Verhältnisse ihrer Eutektika unter einem Drucke von 4000 Atmosphären zusammen, so sieht man auf der Erhitzungskurve dieser Preßstücke bei der eutektischen

---

[1] *Berl. Ber.* **15**, 1 (1882).

[2] *Zeitschr. f. physik. Chem.* **2**, 378 (1888).

Temperatur der binären Mischungen eine Verzögerung des Temperaturanstieges, und etwa 10 bis 80° höher, je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit, ist die Schmelzung durch Auflösung der größeren Stücke beendet. Thermisch unterscheiden sich also die durch Zusammenschmelzen erhaltenen Legierungen von den durch Zusammenpressen des Pulvers beider Komponenten erhaltenen nicht wesentlich. Ihrer Struktur nach bestehen beide Arten der Legierungen aus dicht aneinander liegenden Stückchen von Zn und Cd



Fig. 113.
72% Ag, 28% Cu. Geschmolzen. Geätzt mit $H_2O_2 + NH_3$. 250fache Vergrößerung.

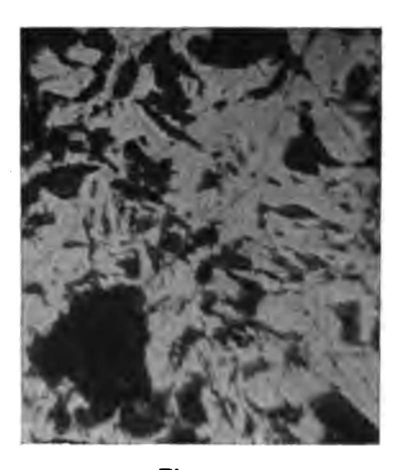


Fig. 114.
72% Ag, 28% Cu. Zusammengepreßt. Geätzt mit $H_2O_2 + NH_3$. 70fache Vergrößerung.

oder Ag und Cu. Doch ist der Bau der durch Zusammenschmelzen erhaltenen Eutektika ein lamellarer, während das durch Zusammenpressen erhaltene Konglomerat aus regellos verteilten Körnern der beiden Metalle besteht. Außerdem sind die Kristallite des lamellaren Eutektikums abgerundet, während in den Preßstücken die Körner der einzelnen Metalle auf der Schliffläche als Fetzen mit scharfen Ecken erscheinen (Fig. 113 u. Fig. 114).

Im Falle, daß die beiden Metalle keine Mischkristalle und keine Verbindung miteinander bilden und im flüssigen Zustande nur beschränkt miteinander mischbar sind, wird man auf der Erhitzungskurve des Preßstückes zwei Verzögerungen finden, deren Temperaturen den Schmelzpunkten der reinen Metalle um so näher rücken, je größer die Mischungslücke im flüssigen Zustande ist.

Bilden die beiden Komponenten eine Verbindung und mischen

sie sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen, im Kristallzustande aber nicht, so wäre, wenn die Verbindung sich durch Diffusion der kristallisierten Metalle ineinander nicht bilden und erst in der Flüssigkeit entstehen würde, der Beginn des Schmelzens eines Preßstückes bei einem eutektischen Punkte zu erwarten, welcher bei einer Temperatur unterhalb der beiden eutektischen Punkte a und b (Fig. 115) liegen müßte. Ein solcher Punkt wurde aber in keinem der untersuchten Fälle gefunden, sondern die Schmelzung begann immer erst bei der Temperatur eines eutektischen Punktes, in dem die Verbindung mit einer der Komponenten und der eutektischen Schmelze im Gleichgewicht ist. Hieraus ist zu

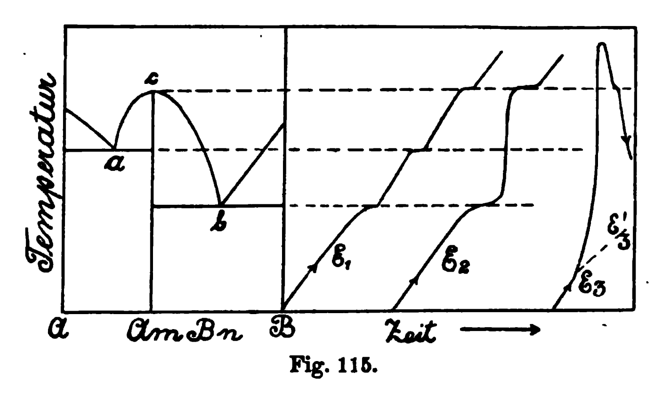


Fig. 115.

schließen, daß sich an der Berührungsfläche der Kristalle der Komponenten, also schon in festem Zustande, wenn auch geringe Mengen der Verbindung gebildet haben. Die Erhitzungskurve eines Preßstückes von der Zusammensetzung der Verbindung $A_m B_n$ könnte, wenn die Bildungswärme der Verbindung zu vernachlässigen ist, die Form E_1 (Fig. 115) haben, auf welcher bei den Temperaturen der drei nonvarianten Gleichgewichte a, b und c Verzögerungen auftreten. Die Zeitdauer der Verzögerungen auf dieser Kurve würde von der Löslichkeit der Verbindung und ihrer Komponenten in den gebildeten Schmelzen abhängen. Während der Erhitzung zwischen b und c würde sich die sich bildende Verbindung $A_m B_n$ aus der Schmelze ausscheiden und bei c schmelzen. Kommt die Bildungswärme der Verbindung in Betracht, so kann nach Beginn der Schmelzung im Punkte b, Kurve E_2 (Fig. 115), die Temperatur schnell bis zum Schmelzpunkte der Verbindung ansteigen, bei dem sich noch eine Verzögerung bemerkbar macht, während die Verzögerung bei a durch das Freiwerden der Verbindungswärme

verdeckt wird. Solche Fälle sind von G. Masing[1] bei den Paaren Zn-Mg, Pb-Mg, Sn-Mg, Bi-Mg beobachtet worden. Bei den Sb-Mg-Legierungen wurde eine Erhitzungskurve der Form E_3 (Fig. 115) gefunden. Hier beginnt die Bildung der Verbindung Mg_3Sb_2 in dem aus Sb und Mg hergestellten Preßstücke mit merklicher Geschwindigkeit schon 300° unterhalb des am tiefsten liegenden eutektischen Punktes *b*. Die Temperatur steigt dann beständig beschleunigt, wie sich aus dem Vergleiche ihres Verlaufes mit dem der Erhitzungskurve E_3' nach Ablauf der Reaktion ergab (Fig. 115), um dann noch über den Schmelzpunkt der Verbindung *c* zu steigen und schließlich nach einer Verzögerung beim Schmelzpunkte der Verbindung schnell abzufallen.

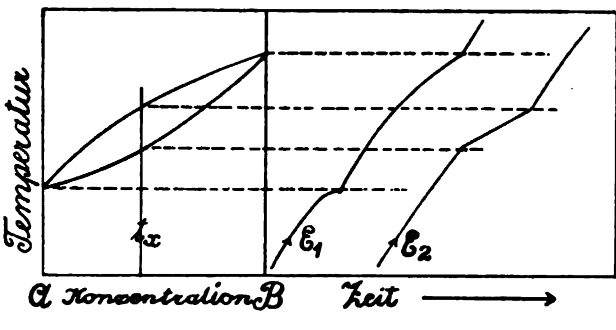


Fig. 116.

Wenn die beiden Komponenten miteinander eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, so wird man bei schneller Erhitzung der Preßstücke beim Schmelzpunkte der Komponente *A* eine Verzögerung des Temperaturanstieges finden, wie in Fig. 116 auf der Erhitzungskurve E_1 angedeutet ist. Der weitere Verlauf der Erhitzungskurve wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Komponenten *A* und *B* ineinander und durch die Erhitzungsgeschwindigkeit bestimmt. Wenn die Erhitzungsgeschwindigkeit sehr groß ist und die Diffusionsgeschwindigkeit sehr klein, so würde man eine zweite Verzögerung beim Schmelzpunkte der Komponente *B* finden. Läßt man nun die Erhitzungsgeschwindigkeit abnehmen, so werden bei größeren Werten der Diffusionsgeschwindigkeit diese beiden Verzögerungen undeutlicher, und zwischen ihnen wird eine intervallartige Verzögerung, entsprechend der Bildung von Mischkristallen, auftreten. Daß die Bildung von Mischkristallen

[1] G. Masing, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **62**, 265 (1909).

merklich bei einer Temperatur dicht unterhalb des Schmelzpunktes von A vor sich geht, kann man leicht in folgender Weise zeigen. Erhitzt man ein Preßstück von der Zusammensetzung des Stückes, welches die Erhitzungskurve E_1 ergab, längere Zeit auf die Temperatur t_x, so muß, wenn sich durch Diffusion im Preßstücke überall dieselbe Konzentration hergestellt hat, auf der Erhitzungskurve E_2 sich eine intervallartige Verzögerung finden, deren Temperaturen dem Kristallisationsintervall dieser Mischung entsprechen. Auf diesem Wege konnte gezeigt werden, daß bei den Mg-Cd- und bei den Pb-Tl-Preßstücken, wo die Verhältnisse allerdings durch eine kleine Mischungslücke und durch ein Maximum auf der Kurve des Beginns der Kristallisation etwas modifiziert sind, die erwarteten Verhältnisse wirklich zutreffen.

Gleichgültig, ob die beiden Komponenten Mischkristalle oder eine Verbindung bilden, und ob diese Verbindung mit den Komponenten mischbar ist, die Schmelzung beginnt in den Preßstücken der beiden Komponenten immer bei der Temperatur desjenigen nonvarianten Gleichgewichtes, welches die tiefste Temperatur von allen im Zustandsdiagramme vorkommenden nonvarianten Gleichgewichten hat. Da zu Beginn der Schmelzung die in dem betreffenden nonvarianten Gleichgewichte vorkommenden Phasen notwendigerweise im Preßstücke schon vorhanden sein müssen, so folgt hieraus, daß, wenn eine Verbindung oder ein gesättigter Mischkristall vor der Erhitzung nicht vorhanden war, diese Phase sich während der Erhitzung vor Beginn der Schmelzung gebildet haben muß.

Über die Vorgänge, welche bei der Herstellung der Preßstücke und beim Erhitzen derselben stattfinden, kann man noch auf einem anderen Wege, nämlich durch die mikroskopische Untersuchung, Aufschluß erhalten. Vor allem sei hervorgehoben, daß gleich nach Herstellung der Preßstücke bei Drucken bis zu 5000 Atmosphären in keinem Falle die geringste Spur eines Mischkristalles oder einer Verbindung, die sich aus den beiden Komponenten beim Zusammenschmelzen leicht gebildet haben würde, nachgewiesen werden konnte. Dieses allgemeine Resultat, welches den früheren Vermutungen widerspricht, konnte außerdem in einem Falle mit noch größerer Genauigkeit bestätigt werden, nämlich bei Blei-Thallium durch Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Drähten, die aus den Preßstücken des Pb-Tl hergestellt wurden. Obwohl diese beiden Metalle schon bei 100° mit merklicher Geschwindigkeit in-

einander diffundieren, so stimmte doch der Widerstand der aus dem Feilicht beider Metalle hergestellten Drähte mit dem aus den Widerständen der Komponenten nach der Mischungsregel berechneten überein. Anfänglich wuchs im Laufe eines Tages der Widerstand des Drahtes um etwa 10 %; dann verzögerte sich dieses Anwachsen, und im Laufe eines Monats war der Widerstand um 60 bis 75 % gestiegen. Erwärmt man den Draht auf 160°, so steigt der Widerstand natürlich entsprechend der vergrößerten Diffusionsgeschwindigkeit viel schneller. Der Grund dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß der Widerstand der Mischkristalle immer sehr viel größer ist, als der aus den Widerständen der Komponenten nach der Mischungsregel berechnete Widerstand des Drahtes.

Wie erwähnt, sind gleich nach dem Zusammenpressen in den nicht weiter erhitzten Preßstücken außer den Trümmern der beiden



Fig. 117.
37 % Tl, 63 % Bi. Zusammengepreßt. An der Luft geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 118.
37 % Tl, 63 % Bi. Zusammengepreßt und 5½ Stunden auf 120° erhitzt. An der Luft geätzt. 70fache Vergrößerung.

Komponenten nie Spuren eines Mischkristalles oder einer Verbindung zu finden. Steigert man aber die Temperatur der Preßstücke, so wächst die Diffusionsgeschwindigkeit der Metalle ineinander, und man findet an den ursprünglichen Grenzflächen der beiden Komponenten ihre Mischkristalle oder ihre Verbindung, in einzelnen Fällen auch beide, und zwar immer in Form von Säumen, welche die ursprünglich in direkter Berührung miteinander befindlichen

Komponenten vollständig voneinander abschließen. In den aus Bi und Tl hergestellten Preßstücken ist nach dem Zusammenpressen bei 5000 Atmosphären bei Zimmertemperatur außer den unregelmäßig geformten Fetzen von Bi und Tl keine dritte Kristallart zu finden (Fig. 117). Nach fünfstündigem Erhitzen dieses Stückes auf 120° hat sich zwischen dem Bi und Tl ein blauer Saum gebildet (Fig. 118). Läßt man das Preßstück bei Zimmertemperatur bei gewöhnlichem Drucke ein Jahr lang liegen, so erhält man fast dasselbe Bild. Der blaue Saum entspricht einem gesättigten Mischkristalle mit 66,3% Tl.[1] Erhitzt man etwas längere Zeit auf 165°, so bildet sich zwischen dem Bi und dem blauen Saume noch ein gelber Saum, der der Verbindung Bi_5Tl_3 entspricht. Es haben sich also bei Temperaturen, bei denen noch alles kristallisiert war, sowohl die Mischkristalle als auch die Verbindung gebildet.

Preßt man Cu- und Sn-Feilicht in gleichen Mengen zusammen, so findet man zwischen den einzelnen Sn- und Cu-Körnern eine



Fig. 119.
50% Cu, 50% Zn. Zusammengepreßt. Geätzt mit $H_2O_2 + NH_3$. 120fache Vergrößerung.

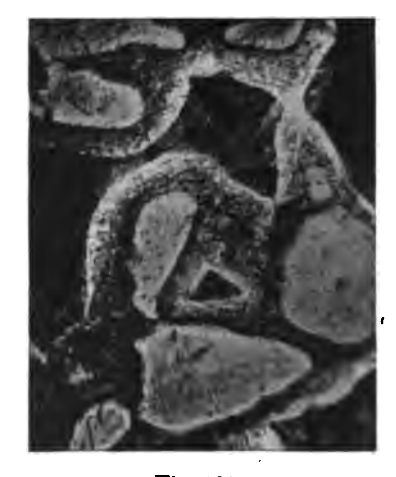


Fig. 120.
50% Cu, 50% Zn. Zusammengepreßt und 20 Stunden auf 400° erhitzt. Geätzt mit $H_2O_2 + NH_3$. 70fache Vergrößerung.

scharfe Grenze. Erhitzt man diese Preßstücke 16 Stunden lang auf 200°, also auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Zinns, so bilden sich zwischen den Cu- und den Sn-Körnern zwei Schichten, von denen die am Kupfer liegende Schicht der Ver-

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 51, 330 (1906).

bindung Cu_3Sn und die am dunklen Sn liegende Schicht einer Sn-reicheren Kristallart entspricht. Die Zusammensetzung dieser Kristallart ist nicht sicher ermittelt. Nach Heycock u. Neville bildet sie sich in den durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhaltenen Legierungen mit 9 bis etwa 40 % Cu bei 400°.

Ein ähnliches Resultat erhält man beim Zusammenpressen von Cu mit Zn zu gleichen Teilen. Gleich nach dem Zusammenpressen ist zwischen den Cu- und Zn-Partikeln kein anderes Strukturelement vorhanden (Fig. 119). Erhitzt man aber dieses Stück während 20 Stunden auf 400°, so findet man, daß eine Schicht von der Farbe des Messings die ursprünglichen Zn-Partikel vollständig umhüllt (Fig. 120). Diese Messingschicht entspricht ihrer Zusammensetzung nach einem Mischkristall mit 45—48 % Zn. Nach der Kupferseite ist die Messingschicht von einem hellen Hofe umgeben, welcher einer dünnen Schicht der Cu-reichen Mischkristalle mit 35 % Zn entspricht. Man sieht also, daß das Messing sich nicht durch Zusammenpressen von Cu und Zn erzeugen läßt. Hierzu ist die Diffusionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur zu gering. Man muß die Temperatur erheblich steigern, um durch Diffusion im Preßstücke eine merkliche Messingbildung zu erzielen.

In allen diesen Fällen bildet sich durch Diffusion der Metalle ineinander eine Schicht von Mischkristallen oder einer Verbindung, welche die beiden Metalle voneinander trennt. Trotz dieser Trennung geht bei hinreichender Diffusionsgeschwindigkeit die Bildung auch der Verbindung weiter vor sich. Man muß also annehmen, daß im allgemeinen die Metallverbindungen für ihre Komponenten permeabel sind.

Durch Zusammenpressen beider Metalle bei Zimmertemperatur erhält man also Preßstücke, welche nur aus den reinen Metallen bestehen, und in denen Verbindungen und Mischkristalle, welche beim Zusammenschmelzen der Metalle leicht entstehen, nicht enthalten sind. Der Druck allein erhöht die Diffusionsgeschwindigkeit der Metalle also nicht in dem Maße, daß sich merkliche Mengen von Verbindungen oder Mischkristallen bilden.

5. Verzeichnis der reversiblen Reaktionen in kristallisierten binären Lösungen.

Umwandlung ohne Änderung der Zusammensetzung.

Ag_3Al bei 610°. Petrenko, Zeitschr. f. anorg. Chem. **46**, 53 (1905).
Ag_2S bei 175°. Bellati u. Lussana, Atti. Ist. Ven. **7**, 1051 (1889).

Ag_3Sn bei 232°. Petrenko, Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**, 210 (1907).
$AgZn$ bei 270°. Petrenko, Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 351 (1906).
Al_5Co_2 bei 1110°. Gwyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 143 (1908).
$AlMn_3$? bei 1045°. Hindrichs, Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 444 (1908).
$AsCo_2$ bei 300° (starke Dilatation). Friedrich, Metallurgie **5**, 150 (1908).
As_2Co_3 bei 920°. Friedrich, Metallurgie **5**, 150 (1908).
As_2Cu_5 bei 305°. Friedrich, Metallurgie **5**, 529 (1908).
Au_2Mg_5 bei 716°. Urasow u. Vogel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**. 442 (1910).
$AuPb_2$ bei 211°. Vogel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 17 (1905).
BiK_3 bei 280°. Smith, Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 127 (1908).
$CaCd$ bei 635°. Donski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 196 (1908).
$CdMg$ bei 246°. Grube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 75 (1906).
Co_2P bei 920°. Žemčužny u. Shepelew, Zeitschr. f. anorg. Chem. **64**, 254 (1909).
Co_6S_5? bei 830° und Mischkristalle mit 27,8% S bei 785°. Friedrich, Metallurgie **5**, 212 (1908).
$CoSn$ bei 536°. Lewkonja, Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 298 (1908). Žemčužny u. Belinski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 368 (1908).
Cu_3Sb bei 405°. Baykow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 111.
Cu_3Sn bei 650°. Siehe Diagramm S. 286.
Cu_2Te bei 365°. Chikashigé, Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**, 54 (1907).
$FeS + 7\%$ Fe bei 138°. Rinne u. Boeke, Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**, 338 (1907).
Fe_xSn_y bei 893, 780 u. 496°?. Isaac u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**, 285 (1907).
$HgLi_3$ bei 166°. Zukowsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**, 409 (1911).
$Hg_{12}Na_{12}$ bei 175°. Schueller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 389 (1904).
Hg_2Na_5 bei 50 u. 60°. Schueller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 389 (1904).
K_2Pb? bei 380°?. Smith, Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 137 (1908).
KSn_4 bei 410°. Smith, Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 131 (1908).
KZn_{12} bei 510°. Smith, Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 116 (1908).
$MgNi_2$ bei 235°. Voss, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 64 (1908).
Mn_2Sn bei 260° (Verlust der Magnetisierbarkeit). Williams, Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 26 (1907).
Mn_4Sn bei 110°. Williams, Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 26 (1907).

Na_4Sn_3 bei 350°.
NaSn bei 480°. } Mathewson, Zeitschr. f. anorg. Chem. **46**, 101 (1905).
$NaSn_2$ bei 225°.

Ni_5P_2 bei 1025°. Konstantinow, Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 410 (1908).

Ni_3S_2 bei 550°. Bornemann, Metallurgie 7, 667 (1910).

Ni_5Sb_2 bei 580°. Lossew, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 63 (1906).

Ni_2Si_3? bei 950°. Guertler u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 98 (1906).

Pd_3Sb bei 960°. Sander, Zeitschr. f. anorg. Chem. **75**, 100 (1912).

Sb_2Zn_3 bei 358°. Žemcžužny, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 386 (1906).

Zerfall und Bildung von Mischkristallen sowie Verbindungen.

Ag, Ca. Mischkristalle von AgCa und $AgCa_2$ zerfallen bei 532 bis 555° in AgCa und $AgCa_2$. — Baar, Zeitschr. f. anorg. Chem. **70**, 385 (1911).

Ag, Cd. Der Mischkristall des Cd und Ag mit 49 % Ag und 51 % Cd spaltet sich bei 426° in Ag_2Cd_3 und den Mischkristall mit 62 % Ag. Bei 200° bildet sich aus Ag_2Cd_3 und dem Mischkristall mit 62 % Ag die Verbindung AgCd mit 49 % Ag. — Petrenko, Zeitschr. f. anorg. Chem. **70**, 161 (1911). — Wenn der Mischkristall mit 49 % Ag als Verbindung betrachtet werden darf, so würde hier der Fall vorliegen, daß die Verbindung AgCd im Temperaturintervall zwischen 426 und 200° instabiler als das Gemenge von Ag_2Cd_3 und dem Mischkristall mit 62 % Ag ist, während er bei höheren und tieferen Temperaturen stabiler als dieses Gemenge ist.

Al, Co und Ni. In den Legierungen des Co und Al mit 0 bis etwa 40 % Co tritt bei 550° eine Wärmeentwicklung auf; dieselbe tritt in den Legierungen des Ni und Al mit 0 bis etwa 40 % Ni ebenfalls bei etwa 550° auf, sie fehlt aber bei den Legierungen des Fe mit Al. Der Grund dieser Wärmeentwicklung ist nicht aufgeklärt, da der Betrag der Wärmeentwicklung sich nicht regelmäßig mit der Zusammensetzung der Legierungen ändert und die Spuren dieser Umwandlung im mikroskopischen Aufbau der Legierungen nicht zu erkennen sind. — Gwyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 143 (1908) u. **57**, 136 (1908).

As, Fe. Aus Mischkristallen von Fe und As bilden sich Fe_2As + Fe_3As_2 und Fe_3As_2 + FeAs bei 800°. — Friedrich, Metallurgie **4**, 131 (1907).

Bi, Tl. Vielleicht Bildung von $BiTl_3$ aus einem Mischkristall derselben Zusammensetzung bei 93°. — Chikashigé, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 330 (1906).

Ca, Cu. Bildung von $CuCa_4$? bei 480° aus den Mischkristallen mit 70 bis 100% Ca. — Baar, Zeitschr. f. anorg. Chem. **70**, 379 (1911).

Ca, Zn. Aus Ca und CaZn? bildet sich bei 390° Ca_4Zn. — Donski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 189 (1907).

Cd, Mg. Umwandlung von MgCd in den Mischkristallen von MgCd mit Mg und Cd bei 248°. — Grube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 75 (1906).

Cd, Ni. Bei 404° in den Cd-Ni-Legierungen mit mehr als 12,5% Ni Volumenvergrößerung und Wärmeentwicklung. — Voss, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 70 (1908).

Cd, Sn. Bildung von $CdSn_4$? bei 122° aus Cd und Sn-reichen Mischkristallen mit 2% Cd. — Stoffel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**, 146 (1907).

Co, Cr. Zerfall der Mischkristalle mit 33 bis etwa 90% Cr in zwei gesättigte Mischkristalle oder Bildung einer Verbindung bei 1225°. — Lewkonja, Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 325 (1908).

Cu, Sn. Siehe Diagramm, S. 286.

Cu, Zn. Siehe Diagramm, S. 289.

Mn, Ni. In den Mn-Ni-Legierungen mittlerer Konzentration treten mehrere Reaktionen auf. — Žemčužny, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 263 (1908).

Ni, P. Die Mischkristalle mit 17 bis 18% P zerfallen zwischen 1025 und 1000° in Ni_5P_2 und Ni_2P. — Konstantinow, Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 410 (1908).

Ni, Sb. Bei 677° bildet sich aus dem Mischkristall mit 55% Ni und dem Mischkristall mit 92.5% Ni die Verbindung Ni_4Sb. — Lossew, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 63 (1906).

Ni, Si. Bei 1125° bildet sich aus dem Mischkristall mit 8% Si und dem Mischkristall mit 15% Si die Verbindung Ni_3Si in großen Platten. Bei 840° entsteht aus dem Mischkristall mit 22% Si

und NiSi Ni_3Si_2. Zwischen 765 und 830° zerfallen die Mischkristalle mit 19,2 bis 22% Si in Ni_2Si und Ni_3Si_2. — Guertler u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 98 (1906).

Ni, Sn. Ni_3Sn zerfällt bei 837° in Ni_3Sn_2 und Ni_4Sn. Ni_4Sn bildet sich bei 855° aus Ni_3Sn und dem Mischkristall mit 85% Ni. — Voss, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 38 (1908).

Ni, Zn. Bei 780° Bildung von NiZn? aus dem Mischkristall mit 45 und 54% Zn und bei 640° Spaltung der Mischkristalle mit 54 bis 58% Zn in NiZn? und $NiZn_3$. — Tafel, Metallurgie **4**, 784 (1907). Voss, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 68 (1908).

Pd, Sb. Bildung von Sb_3Pd_5 in einem Mischkristall bei 525°; infolgedessen Spaltung der Pd-ärmeren Mischkristalle in Pd_5Sb_3 und SbPd und der Pd-reicheren Mischkristalle in Pd_5Sb_3 und den Mischkristall mit 69% Pd. — Sander, Zeitschr. f. anorg. Chem. **75**, 100 (1912).

Pt, Sb. Aus Pt oder einem Pt-reichen Mischkristall und PtSb(?) bildet sich bei 640° Pt_5Sb_2. — Friedrich u. Leroux, Metallurgie **6**, 3 (1909).

Sb, Tl. Bildung von $SbTl_3$ aus Sb und Tl bei 187°. — Williams, Zeitschr. f. anorg. Chem. **50**, 129 (1906).

E. Das Verhalten der Metalle in binären Mischungen zueinander.

Die Beschreibung des Verhaltens der chemischen Elemente zueinander, deren weit überwiegende Anzahl Metalle sind, ist eine Hauptaufgabe der anorganischen Chemie. Seit Berzelius hat man an dieser Aufgabe gearbeitet, indem man das Verhalten der Metalloide zu den Metallen und das der binären Verbindungen zueinander näher untersuchte. Im wesentlichen blieb die von Berzelius ausgebaute anorganische Chemie die Chemie des Sauerstoffs bis auf unsere Tage. Als man über starke elektrische Ströme verfügen konnte, suchte man besonders das Verhalten des Kohlenstoffs zu Metallen näher zu untersuchen, indem man auf die erschmolzenen Massen, Gemenge mehrerer Kristallarten, die Rückstandsanalyse und andere Notbehelfe anwandte. In der Hauptsache stand man aber der Aufgabe, die Verbindungsfähigkeit der Elemente untereinander umfassend und eingehend zu beschreiben,

hilflos gegenüber. Es fehlte an Methoden, nach denen man diese Aufgabe lösen konnte.

Erst nachdem die Lehre von dem heterogenen Gleichgewicht sich entwickelt hatte, und durch Carl Barus und Henry Le Chatelier die Schwierigkeiten der Messung hoher Temperaturen überwunden waren, erschienen die ersten brauchbaren Arbeiten über das gegenseitige Verhalten von Metallen.

H. Le Chatelier, Bakhuis Roozeboom, Roberts-Austen, Heycock und Neville und Kurnakow haben mit ihren Schülern die ersten Schritte in dieser Richtung getan. Die Art, wie sie verfuhren, hatte sich an dem Studium der Gleichgewichte der Salzhydrate mit ihren Lösungen durch Pfaundler und Roozeboom entwickelt. Dieses Verfahren bedurfte in seiner Anwendung auf Legierungen noch einer Abänderung. Man hatte fast nur dem Beginn der Kristallisation seine volle Aufmerksamkeit zugewandt, die Erscheinungen zum Schluß der Kristallisation aber nicht genügend verwertet. Nachdem diesem Mangel durch Entwicklung der thermischen Analyse abgeholfen war, konnte die Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindungen und der gesättigten Mischkristalle in exakterer Weise als früher unternommen werden.

Das Verhalten zweier Stoffe zueinander wird durch ihr Zustandsdiagramm vollständig und in kürzerer und übersichtlicherer Weise, als man das früher konnte, beschrieben. Allerdings darf man nicht vergessen, daß das, was das Zustandsdiagramm über die Verbindungsfähigkeit der Elemente aussagt, sich nur auf das Temperaturintervall bezieht, in dem die beiden Elemente untersucht sind. Würde man z. B. flüssigen N_2 und O_2 mischen und auf Grund von Abkühlungskurven ihr Zustandsdiagramm bei Temperaturen unterhalb ihrer kritischen Temperaturen bestimmen, so würde man zu dem Resultat kommen, daß O_2 und N_2 keine Verbindung miteinander eingehen. Dieses Resultat ist aber nur für das untersuchte Temperaturintervall richtig und wird bekanntlich erst unrichtig, wenn man es für sehr viel höhere Temperaturen verallgemeinert. In Analogie mit diesem Beispiel wäre es wohl möglich, daß zwei Metalle, die beim Erhitzen ihrer flüssigen Mischungen auf einige 100^0 über die Schmelzpunkte ihrer Komponenten keine Verbindung geben, wie Bi und Pb oder Bi und Sn, doch noch zu Verbindungen zusammentreten können, wenn man ihre flüssigen Mischungen oder die Mischungen ihrer Dämpfe auf weit höhere Temperaturen erhitzt. Bei den beiden angeführten Beispielen hat sich allerdings

nach Erhitzen der flüssigen Mischungen auf 1500° nichts gezeigt, was auf Bildung einer Verbindung bei höheren Temperaturen schließen läßt.

Diese Einschränkungen betreffen aber nicht die Methode selbst. Denn wenn sich nach sehr starkem Erhitzen die Moleküle einer Verbindung in den flüssigen Mischungen gebildet hätten und diese sich bei der Abkühlung in Form von Kristallen ausscheiden würden, so könnte ihre Ausscheidung der thermischen Analyse nicht entgehen.

Es ist aber noch eine zweite Einschränkung der gewonnenen Resultate, die uns die Zustandsdiagramme in so übersichtlicher Weise wiedergeben, zu berücksichtigen. Die thermische Analyse kann uns natürlich nur von den Molekülarten der flüssigen Mischungen, die sich kristallbildend betätigen, Auskunft geben. Über diejenigen Molekülarten aber, die sich beim Vorgang der Kristallisation durch chemischen Umsatz in die kristallbildenden Moleküle umwandeln, kann sie naturgemäß keinen Aufschluß geben, da sie die Vorgänge beim Heterogenwerden der flüssigen Mischungen beschreibt und nicht die homogenen flüssigen Mischungen als solche studiert. Man darf aber wohl behaupten, daß kristallbildend sich in der Regel die stabilsten Molekülarten betätigen, und daß die instabileren Molekülarten, von denen gewiß viele Arten in den Schmelzen existieren werden, bei der Kristallisation verschwinden. Die thermische Analyse stellt also im allgemeinen nur die Existenz und Zusammensetzung der stabilsten, kristallbildenden Moleküle fest. Damit hat man sich zu begnügen. Denn die vollständige Analyse aller in flüssigen Mischungen vorhandenen Molekülarten ist eine Aufgabe, die zurzeit angebahnt ist, deren Lösung aber noch in weitem Felde liegt, und die zu ihrer Lösung eine ganz ungemein detaillierte Kenntnis der Eigenschaften flüssiger Metallgemische bei höheren Temperaturen erfordern würde, über die man in umfassender Weise sobald nicht verfügen wird.

Aber auch die Untersuchung des gegenseitigen Verhaltens der Elemente mit Hilfe der thermischen Analyse stößt nicht selten auf Schwierigkeiten, die vor allem in der Seltenheit einer Reihe von Elementen oder in dem Umstande, daß dieselben im metallischen Zustande schwer herzustellen sind, ihren Grund haben. In solchen Fällen kann die normale Menge von 20 g zur Bestimmung einer Abkühlungskurve sehr erheblich verringert werden. Es ist sehr wohl möglich, bei Anwendung sehr dünner Drähte als Thermoelement und sehr dünner Schutzröhren des Thermoelementes auch

mit Mengen von 1 g noch deutliche Abkühlungskurven zu erhalten[1]. Da zur Herstellung von Schliffen noch viel geringere Mengen hinreichen, so stände der Untersuchung so seltener Elemente, wie Ga, Ge und In, kein Hindernis im Wege, sind doch diese Elemente aus ihren Oxyden leicht herzustellen. Schwieriger wird die Beschaffung des Materials, wenn das Oxyd schwer reduzierbar ist, wie bei den Metallen der seltenen Erden, besonders wenn das betreffende Metall noch wirklich selten ist.

Wenn der Siedepunkt des einen Elementes bei einer tieferen Temperatur als der Schmelzpunkt des anderen Elementes liegt, so kann das Zusammenschmelzen der beiden Elemente nur unter höherem Druck vorgenommen werden. Da diese Operation nur in druckfesten Gefäßen auszuführen ist, so sind die entsprechenden Metallpaare bisher nicht untersucht worden. Ein Anfang in dieser Richtung liegt für die Legierungen des Zn und Fe[2] vor.

Wenn auch noch ein recht erheblicher Teil der binären Mischungen chemischer Elemente zu untersuchen ist, so liegt andererseits doch ein recht großes Material über das Verhalten der Elemente zueinander vor.

Es würde weit über den Rahmen dieses Lehrbuches gehen, wollten wir hier die Zustandsdiagramme der untersuchten Metallpaare wiedergeben; außerdem ist die Sammlung der betreffenden Zustandsdiagramme von K. Bornemann[3] begonnen und in umsichtigster Weise fast zu Ende geführt worden. Der größte Teil der betreffenden Originalarbeiten ist in der Zeitschrift für anorganische Chemie 1904—1913 zu finden.

Wenn also auch aus diesen Gründen von einer Wiedergabe der Zustandsdiagramme der bisher untersuchten Metallpaare abgesehen werden muß, so werden im folgenden doch die Hauptresultate dieser Untersuchungen in abgekürzter Form wiedergegeben werden müssen. Dabei werden folgende Gesichtpunkte berücksichtigt werden:

1. Die Verbindungsfähigkeit der Metalle untereinander. Diese Eigenschaft tritt bei den Metallen außerordentlich deutlich hervor, indem eine große Reihe von Metallen miteinander keine Verbindungen

---

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **67**, 183 (1910).
[2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **88**, 257 (1913).
[3] *Die binären Metallegierungen* I. u. II. 1909 u. 1912.

eingehen, während andererseits viele Metalle mehr oder weniger zahlreiche Verbindungen bilden.

2. Die Formeln dieser Verbindungen haben vom Standpunkt der Valenzlehre besonderes Interesse, da es sich hier durchweg um die einfachsten, nämlich die binären Verbindungen zweier Elemente handelt.

3. Von Bedeutung ist es, ob zwei Metalle im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind oder nicht. Wenn die beiden flüssigen Metalle sich beim Schmelzpunkt des schwerer schmelzenden Metalls nicht oder kaum gegenseitig lösen, so kristallisieren sie fast unverändert aus den beiden flüssigen Schichten. Man beschrieb früher dieses Verhalten durch die Bemerkung: „die beiden Metalle bilden keine Legierungen".

4. Von größter Bedeutung ist schließlich noch die Fähigkeit der beiden Metalle oder ihrer Verbindungen, sich im anisotropen Zustande gegenseitig zu lösen, Mischkristalle miteinander zu bilden. Die Kenntnis der Konzentration der gesättigten Mischkristalle ist von nicht geringerer Bedeutung als die der Zusammensetzung einer Verbindung. Streng genommen werden stets von einem Kristall, der sich aus einer Flüssigkeit bildet, welche fremde Stoffe enthält, die fremden Stoffe, wenn auch nur in Spuren, aufgenommen werden. Praktisch ist aber die Löslichkeit fremder Stoffe in Kristallen häufig zu vernachlässigen. In diesem Sinne ist auch bei den entsprechenden Löslichkeitsangaben verfahren.

In den folgenden Tabellen sind die Hauptpunkte im gegenseitigen Verhalten der Metalle zueinander durch folgende Abkürzungen beschrieben:

$f\sim$ Mischbarkeit im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen,
fL Mischungslücke im flüssigen Zustande,
$K\sim$ lückenlose Reihe von Mischkristallen,
KL Lücke in der Reihe von Mischkristallen.
0 keine chemische Verbindung.

Wenn die beiden Metalle Verbindungen miteinander bilden, so sind die Formeln ihrer Verbindungen aufgeführt. Wenn die Zusammensetzung der Verbindung nicht sicher festgestellt werden konnte, so ist auf ihr Vorhandensein durch den Buchstaben X oder Y, wie beim Fe-Sn, Fe-Cr und Pt-Pb, hingewiesen.

Die Konzentrationsgrenzen (in Gewichtsprozenten) der Mischungs-

lücken im flüssigen und im anisotropen Zustande sind durch die den Zeichen *fL* und *KL* beigeschriebenen Zahlen angegeben.

Beim Bi-Al findet man die Zeichen: *fL* 3,7—98,9 Bi, *KL* 0—100 Bi, 0; das heißt: Bi und Al sind beim Schmelzpunkt des höher schmelzenden Metalls ineinander wenig löslich, die Mischungslücke reicht bei dieser Temperatur von 3,7 bis 98,9 Gewichtsprozent Bi. Kristallisiertes Bi vermag nicht merkliche Mengen von Al und kristallisiertes Al kein Bi aufzunehmen. Eine kristallinische Verbindung beider Metalle scheidet sich aus den Schmelzen nicht aus.

Von 20 Metallen sind in der Tab. 22 Angaben über die Mischbarkeit im flüssigen und im festen, anisotropen Zustande zusammengestellt. Die Tabelle 23 enthält für dieselben Metalle Angaben über die Verbindungsfähigkeit. Außer diesen beiden Haupttabellen sind für die sehr verbindungsfähigen Metalle Li, Na, K, Rb, Cs, Ca und Ce und für die ebenfalls sehr verbindungsfähigen Metalloide P, As, S, Se, Te noch je zwei Nebentabellen entworfen. In diesen Nebentabellen (Tab. 24, 25, 26 u. 27) sind ebenfalls Angaben über die Verbindungsfähigkeit und die Mischungslücken im flüssigen und im kristallisierten Zustande enthalten.

Anmerkungen zu Tabelle 22 und 23.

[1] Die Bildung der Verbindung AlSb erfolgt nicht sofort.

[2] Durch Zusatz von Kobalt wird der Schmelzpunkt des Cadmiums um 6° erniedrigt. Die Ausarbeitung des Diagramms scheitert an der zu großen Flüchtigkeit des Cadmiums.

[3] Versuche, Cd–Cr-Legierungen herzustellen, mißlangen, weil Chromstücke bei 650° von Cadmium nicht benetzt wurden.

[4] Die Ausarbeitung des Schmelzdiagramms scheitert an der zu großen Flüchtigkeit des Cadmiums.

[5] Co ist in Tl nur zu 2.5—3 % löslich. Geschmolzenes Kobalt kann nicht mehr als 2.87 % Tl lösen, ein Tl-Überschuß destilliert ab.

[6] *KL* abhängig von der Temperatur, auf die die Schmelze erwärmt wurde. Langsame Bildung der Verbindung.

[7] Wegen Abdestillierens des Zinks bei höheren Temperaturen gelingt es nicht, zinkreiche Legierungen herzustellen.

[8] Wegen Flüchtigkeit des Tl ist es nicht möglich, bei Atmosphärendruck Legierungen herzustellen.

[9] Aus der Struktur von unter Druck hergestellten Legierungen.

[10] Von 0—50.4 Ni von Tafel aus dem ternären System Cu–Ni–Zn extrapoliert.

…	Ni	Pd	Pt	Cr	Si
…0 Co	*f* ~ *K* ~	*f* ~ *K* ~	*f* ~ *K* ~	*fL* ca. 1.5 —>95 Cr *KL* 0—100 Cr	*f* ~ *KL* 4.5—7.34 u. 8.8—100 Si bei 820° 4.5—100 Si bei 20°
…100 Co …100 Co	*fL* 10—98 Ni *KL* 0—96 Ni	*f* ~ *K* ~	*f* ~ *KL* 48—>80 Pt	*fL* 3—92 Cr *KL* 0—100 Cr	*f* ~ *KL* 0—90 Si
…6.5 Co	*f* ~ *KL* 5—90? Ni	*f* ~ *K* ~	*f* ~ *K* ~	—	—
:	*f* ~ *KL* 0—100 Ni	—	—	—	*f* ~ *KL* 0—100 Si
5 Co …ucht …18 Co	*f* ~ *KL* 0—14 u. 28—54 Ni bei 20° Mischkristalle ca. 40—47 Ni bei 10] 870°	—	—	? 7]	—
	Bis 18 Ni untersucht *f* ~ *KL* 0—18 Ni	—	—	? 3]	—
:	—	—	—	—	—
…68.5 …0.5 Co	*f* ~ *KL* 0—68.5 u. 79—85 Ni	—	—	*fL* 8—55 Cr *KL* 0—>60 Cr	*f* ~ *KL* 0—100 Si
	fL 0—90 Ni *KL* 0—98 Ni	—	*f* ~ *KL* 0—100 Pt	—	*fL* 0—100 Si *KL* 0—100 Si
…7.5 Co	*fL* 3.5—18 u. 26—45 Ni *KL* 0—85 Ni	—	*f* ~ *KL* 0—>95 Pt	*fL* 0—90 Cr *KL* 0—95 Cr	*f* ~ *KL* 0—100 Si
…99 Co …100 Co	*fL* 16—72 Ni *KL* 0—96 Ni	*f* ~ *KL* 0—77 Pd	*f* ~ *KL* 0—>90 Pt	*fL* ca. 12—72 Cr *KL* 0—100 Cr	*fL* 0—100 Si *KL* 0—100 Si
…7.5 Co	*f* ~ *KL* 0—32.8; 40—54 u. 55—92.5 Ni	*f* ~ *KL* 0—57.5, 61.5 bis 68.5 u. 72.6 bis 85 Pd bei 532° 0—68.5 u. 72.6 bis 85 Pd unter 525°	*f* ~ *KL* 0—>95 Pt	*f* ~ *KL* 0—90 u. 92.5—90 Cr	*f* ~ *KL* 0.3—99 Si
…2? Co …00 Co	*f* ~ *KL* 0—99.5 Ni	—	—	*fL* 0—100 Cr *KL* 0—100 Cr	*fL* 2—100 Si *KL* 0.8—100 Si
	f ~ *K* ~	—	—	—	*f* ~ *KL* 10—100 Si
	f ~ *K* ~	—	*f* ~ *K* ~	*f* ~ 6]	*f* ~ *KL* 20—100 Si bei 1240°
	f ~ *K* ~	—	—	*f* ~ *K* ~ oberhalb 1225° *KL*? 80—90 Cr unterhalb 1225°	*f* ~ *KL* 7.5—91 Si bei 1204°
		f ~ *K* ~	—	*f* ~ *KL* 42—48 Ni	*f* ~ *KL* 0—14 u. 19 bis 100 Ni bei 20°, ca. 8—15 Ni bei 1125°, ca. 24 bis 32.4 Ni bei 975° (erste *KL*)

1. Die Verbindungsfähigkeit der Elemente.

Mendelejew hat die chemischen Elemente in die beiden ersten kleinen Perioden und die vier großen Perioden eingeteilt. Die beiden letzten dieser vier großen Perioden ergänzen sich in der Weise, daß die analogen Elemente diesen beiden Perioden fehlen, indem die Analoga der dritten großen Periode in der vierten und die Analoga der vierten großen Periode in der dritten fehlen. Daher finden sich in den vier großen Perioden nur je drei Elemente, die einander nachweislich analog sind, die also eine natürliche Gruppe im engeren Sinne bilden.

Von den Elementen einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne darf man erwarten, daß sie als chemisch analoge Körper keine Verbindungen miteinander bilden. In der Tat ist für die Glieder folgender natürlichen Gruppen im engeren Sinne erwiesen worden, daß sie miteinander keine Verbindungen bilden:

Cu	Zn	(Ge)	(As)
Ag	Cd	Sn	Sb
Au	Hg	Pb	Bi

Aber auch bei dieser vorsichtigen Formulierung ist noch eine Ausnahme von der Regel zu verzeichnen. Br und J bilden nach Meerum Terwogt[1] die Verbindung BrJ, welche sowohl mit Br als auch mit J lückenlose Reihen von Mischkristallen bildet. Das Verhalten dieser beiden Elemente ist in dieser Beziehung dem des Mg zu Cd ähnlich.

Auch Sn und Pb scheinen eine Verbindung Pb_4Sn_3(?) zu bilden.

Da die Glieder der beiden ersten kleinen Perioden untereinander häufig Verbindungen eingehen, wie C und Si, O und S, Fl und Cl und auch die Elemente der beiden ersten kleinen Perioden mit den Elementen ihrer natürlichen Gruppen im engeren Sinne nicht selten Verbindungen bilden, wie Na mit K, Mg mit Ca, O mit Se und Te und Cl mit Br und J, so läßt sich jene Regel nicht erweitern. Offenbar sind nur die Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne, wenn auch nicht immer, so doch in einigen Fällen von so analogem Aufbau, daß sie miteinander, ähnlich den Gliedern einer homologen Reihe, keine Verbindungen eingehen.

Ferner ergibt sich für das chemische Verhalten der Metalle zueinander folgende Regel:

---

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 47, 202 (1905).

Tabelle 23. Formeln der Metall-

	Ag	Au	Mg	Zn	Cd	Hg	Al	Tl	Sn	Pb
Cu	0	0	$CuMg_2$ Cu_2Mg	Cu_2Zn_3 $CuZn$	Cu_2Cd ? Cu_2Cd_3	—	Cu_3Al $CuAl$ $CuAl_2$	0	Cu_3Sn	0
Ag		0	$AgMg$ $AgMg_3$	Ag_3Zn_2 $AgZn$ Ag_2Zn_3 Ag_2Zn_5	$AgCd_4$ $AgCd_3$ Ag_2Cd_3 $AgCd$	—	Ag_3Al Ag_2Al	0	Ag_3Sn	0
Au			$AuMg$ $AuMg_2$ $AuMg_3$ Au_2Mg_5	$AuZn$ Au_3Zn_5 $AuZn_8$	Au_4Cd_3 $AuCd_3$	—	Au_4Al Au_5Al_2 Au_2Al $AuAl$ $AuAl_2$	0	$AuSn$ $AuSn_2$ $AuSn_4$	Au_2Pb $AuPb_2$
Mg				$MgZn_2$	$MgCd$	—	Al_3Mg_4	Mg_3Tl_2 Mg_2Tl Mg_8Tl_3	Mg_2Sn	Mg_2Pb
Zn					0	0	Al_2Zn_3	0	0	0
Cd						0	0	0	$CdSn_4$?	0
Hg							—	Hg_2Tl	Hg_3Sn ?	0
Al								0	0	0
Tl									0	$PbTl_2$?
Sn										Pb_4Sn_3 ?
Pb										
Sb										
Bi								In—Tl 0		In—Pb 0
Mn										
Fe										
Co										
Ni										

verbindungen. 0 keine Verbindung.

Sb	Bi	Mn	Fe	Co	Ni	Pd	Pt	Cr	Si
Cu_2Sb Cu_3Sb	0	0	0	0	0	0	0	0	Cu_6Si $Cu_{19}Si_4$?
Ag_3Sb	0	$MnAg_2$	0	0	0	0	Ag_3Pt?	0	0
$AuSb_2$	0	—	0	0	0	0	0	—	—
Mg_3Sb_2	Mg_3Bi_2	—	—	—	Ni_2Mg $NiMg_2$	—	—	—	Mg_2Si
Zn_3Sb_2 $ZnSb$	0	—	Zn_7Fe Zn_3Fe 9]	Bis 18,5 Co untersucht $CoZn_4$	$NiZn_3$ $NiZn$? 10]	—	—	X 7]	—
CdSb Cd_3Sb_2 (instabil) X?	0	—	X 4]	X? 2]	Bis 18 Ni untersucht Cd_4Ni	—	—	? 3]	—
—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
AlSb 1]	0	Al_3Mn? $AlMn_3$?	$FeAl_3$	Co_3Al_{13} Co_2Al_5 CoAl	$NiAl_3$ $NiAl_2$ NiAl	—	—	$AlCr_3$	0
Tl_3Sb	Bi_5Tl_3 $BiTl_3$?	0	? 8]	5]	0	—	PtTl	—	0
SbSn	Bi_2Sn?	$SnMn_4$ $SnMn_2$ SnMn?	X Y?	CoSn Co_2Sn	Ni_3Sn_2 Ni_3Sn Ni_4Sn	—	$SnPt_3$ SnPt Sn_3Pt_2 Sn_5Pt_3	0	0
0	BiPb?	0	0	0	0	Pb_2Pd PbPd $PbPd_2$ $PbPd_3$ Pb_3Pd_4?	X PbPt Y	0	0
	0	Sb_2Mn_3 $SbMn_2$	Sb_2Fe Sb_2Fe_3	CoSb $CoSb_2$	Sb_3Ni_4 SbNi Sb_2Ni_5 $SbNi_4$	Sb_3Pd SbPd Sb_2Pd_5 $SbPd_3$	$PtSb_2$ PtSb? Pt_3Sb_2	Sb_2Cr SbCr	0
		—	0	0	Bi_3Ni BiNi	—	—	0	0
			0	0	Verbindungen	—	—	—	Mn_2Si MnSi
				Fe_4Co_3?	$FeNi_2$?	—	0	X 6]	FeSi
					0	—	—	X	Co_2Si Co_3Si_2 CoSi $CoSi_2$ $CoSi_3$
						0	—	0	Ni_3Si Ni_2Si Ni_3Si_2 NiSi Ni_2Si_3?

Tabelle 24.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Ce
Na	*fL* 3—92 Li *KL* 0—100 Li		*f* ~ *KL* 0—100 *K*	—	—	—	—
K	*fL* 2?—95 Li *KL* 0—100 Li			—	—	—	—
Mg	*f* ~ ? *KL* 5—15 Li ?	*fL* 2—98.4 Na *KL* 0—100 Na	*fL* 0—100 K *KL* 0—100 K	—	—	*f* ~ *KL* 0—100 Ca	—
Zn	—	*fL* 3.9—100 Na *KL* 0—100 Na	*fL* 0—97 K *KL* 0—100 *K*	—	—	*f* ~ *KL* 0—100 Ca	—
Cd	*f* ~ *K* ~	*fL* 28.4—82,4 Na *KL* 0—100 Na	*fL* 6.2—>97.2 K *KL* 0—100 K	—	—	*fL* 12—64 Ca *KL* 0—87 Ca	—
Hg	*f* ~ *KL* 0—2.2 u. 5—100 Li	*f* ~ *KL* 0—22.5 u. 24.0?—100 Na bei 20°	*f* ~ *KL* 0—100 K	Von 1.4—6.8 Rb untersucht *f* ~ ? *KL* ?	*f* ~ *KL* 0—10 u. 12.5—100 Cs	—	—
Cu	—	—	—	—	—	*f* ~ *KL* 0—10.5 u. 18.7 bis 56 Ca oberhalb 580° 0—10,5 u. 18.7—70 Ca unterhalb 580°	—
Au	—	*f* ~ *KL* 0—100 Na	—	—	—	—	—
Ag	—	*f* ~ *KL* 2—100 Na	—	—	—	*f* ~ *KL* 0—38 u. 40.4—100 Ca	—
Al	—	*fL* 0—100 Na *KL* 0—100 Na	*fL* 0—100 K *KL* 0—100 K	—	—	*fL* 16—43 Ca *KL* 0—100 Ca	*f* ~ *KL* 0—100 Ce
Tl	—	*f* ~ *KL* 0—100 Na	*f* ~ *KL* 0—100 K	—	—	*f* ~ *KL* <2—16.6 u. 22—66,5 Ca bei 692° <2—16.6 u. 22—100 Ca bei 20°	—
Sn	*f* ~ *KL* 0—100 Li	*f* ~ *KL* 0—100 Na	*f* ~ *KL* 0—100 K	—	—	Bis 18 Ca untersucht *f* ~ *KL* 0—10.1 u. ca. 11—>18 Ca	*f* ~ *KL* 0—100 Ce
Pb	—	*f* ~ *KL* 0.5—18.8, 20.6—28.9 u. 80.8—100 Na	*fL* 9—35? K *KL* 0—100 K	—	—	*f* ~ *KL* 0—6.2, 7.2—27.9 u. 89.8—100 Ca	—
Sb	—	*f* ~ *KL* 0—100 Na	—	—	—	Bis 9 Ca untersucht *f* ~ *KL* 0—9 Ca	—
Bi	—	*f* ~ *KL* 0—100 Na	*f* ~ *KL* 0—100 K	—	—	Bis 10.1 Ca untersucht *f* ~ *KL* 0—10.1 Ca	*f* ~ *KL* 0—100 Ce
Si	—	—	—	—	—	*f* ~ *KL* 0—100 Ca	Bis 70 Ce untersucht *f* ~ *KL* 0—70 Ce
S u. Te	—	*fL* 90.6—94.9 Te *KL* 0—100 Te	—	*f* ? *KL* ?	*f* ? *KL* ?	—	—

Tabelle 25.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Ce
Na	0		Na_2K	—	—	—	—
K	0			—	—	—	—
Mg	0	0	0	—	—	Mg_4Ca_3	—
Zn	—	$NaZn_{12}$	KZn_{12}?	—	—	$CaZn_{10}$; $CaZn_4$; Ca_4Zn; Ca_2Zn_3; CaZn?	—
Cd	LiCd $LiCd_3$	$NaCd_5$ $NaCd_2$	KCd_{11} KCd_7	—	—	Ca_3Cd_2 $CaCd_3$ CaCd	—
Hg	Hg_3Li Hg_2Li HgLi $HgLi_3$ X	$NaHg_4$; $NaHg_2$; $Na_{12}Hg_{13}$; NaHg; Na_3Hg_2; Na_5Hg_2; Na_3Hg	HgK; Hg_2K; Hg_9K_8; Hg_9K_2; Hg_9K	Von 1.4—6.8 Rb untersucht $RbHg_6$	$CsHg_{10}$ $CsHg_6$; $CsHg_4$ $CsHg_2$ CsHg? Cs_2Hg?	—	—
Cu	—	—	—	—	—	Cu_4Ca $CuCa_4$?	—
Au	—	Au_2Na	—	—	—	—	—
Ag	—	0	—	—	—	Ag_4Ca; Ag_3Ca; Ag_2Ca $AgCa_2$? AgCa	—
Al	—	0	0	—	—	$CaAl_3$	Ce_3Al Ce_2Al CeAl; $CeAl_2$ $CeAl_4$
Tl	—	NaTl Na_2Tl? Na_5Tl?	KTl K_2Tl?	—	—	Tl_3Ca Tl_4Ca_3 TlCa	—
Sn	Li_2Sn_5 Li_3Sn_2 Li_4Sn	Na_4Sn Na_2Sn Na_4Sn_3 NaSn $NaSn_2$	X KSn_4 KSn_2 KSn? K_2Sn?	—	—	Bis 18 Ca untersucht $CaSn_3$	Ce_2Sn Ce_2Sn_3 $CeSn_3$
Pb	—	Na_4Pb Na_2Pb NaPb Na_2Pb_5	KPb_4? KPb_2 X K_2Pb?	—	—	Pb_3Ca PbCa $PbCa_2$	—
Sb	—	Na_3Sb NaSb	—	—	—	Bis 9 Ca untersucht X	—
Bi	—	Na_3Bi NaBi	KBi_2; K_9Bi_7? K_3Bi_2; K_3Bi	—	—	Bis 10.1 Ca untersucht X	$BiCe_3$; Bi_3Ce_4; BiCe; Bi_2Ce
Si	—	—	—	—	—	$CaSi_2$	Bis 70 Ce untersucht CeSi
S u. Te	—	Na_2Te Na_2Te_3 Na_2Te_7	—	Rb_2S_3; Rb_2S_4 Rb_2S_5; Rb_2S_6	Cs_2S_2; Cs_2S_3 Cs_2S_4; Cs_2S_5 Cs_2S_6	—	—

Tabelle 26.

	P	As	S	Se	Te
As	—		fL 0—ca. 30 S KL 0—100 S	—	—
S	—			f~ KL 80.2—90.2 Se bei 160° u. 15.8—53.8 Se bei 75°	f~ KL 2—98 Te
Cu	Bis 15 P untersucht f~ KL <0.18 bis 14.24? P	Bis 44 As untersucht f~ KL 0—44 As	Cu—Cu_2S fL 10—85 Cu_2S KL 0—>94 Cu_2S	Cu—Cu_2Se fL 5—39? Se KL 0—39? Se	fL 4—48 Te KL 0—45 u. 49.9—100 Te
Ag	—	Bis 20 As untersucht f~ KL 0—20 As?	Ag—Ag_2S fL 12—100 Ag_2S KL 0—100 Ag_2S	Ag—Ag_2Se fL ?—26.9 Se KL 0—100 Ag_2Se	f~ KL 0—100 Te
Au	—	[1]	[1]	[1]	f~ KL 0—100 Te
Zn	—	Bis 14 As untersucht f~ KL 0—14 As	—	—	—
Cd	—	Bis 56.4 As untersucht f~ KL 0—56.4 As	—	—	f~ KL 0—100 Te
Tl	—	—	—	—	fL <2.5—22 Te KL 0—22.5 u. 29.4—100 Te
Sn	—	Bis 50 As untersucht f~ KL 0—50 As	Sn—SnS fL 4—19? S KL 0—20? S	f~ KL 0—100 Se?	f~ KL 0—100 Te
Pb	—	Bis 35 As untersucht f~ KL 0—35 As	Pb—PbS f~ KL 0—100 PbS	Pb—PbSe f~ KL 0—100 PbSe	f~ KL 0—100 Te
Sb	—	—	—	—	f~ KL 0—100 Te?
Bi	—	Bis 18 As untersucht fL >2.9—18 As KL 0—18 As	Bi—Bi_2S_3 f~ KL 0—100 Bi_2S_3	—	f~ KL 0—100 Te

	P	As	S	Se	Te
Mn	Bis 33 P untersucht f~ KL 0—33 P?	Bis 57.3 As untersucht f~ KL 5—40.5 u. 46.8—57.3 As.	—	—	—
Fe	Fe—Fe_2P f~ KL 1—<15? u. 16—20.5 P	Von 8.4—56 As untersucht f~ KL unterhalb 800° 8.4—56 As	Fe—FeS f~ KL 0—98 FeS	—	—
Co	Bis 21.2 P untersucht f~ KL 0—21.2 P	Bis 53.5 As untersucht f~ KL >1—53.5 As	Co—CoS f~ KL unter 790° 0—100 CoS	—	—
Ni	Bis 22.5 P untersucht f~ KL 0—22.5 P bei 20° Mischkristalle v. 17.35—18 P bei 1025°	Bis 55.7 As untersucht f~ KL 5.5—33.5 u. 35.7—55.7 As	Ni—NiS f~ KL 0.5—24.2 S u. >27 S—NiS? bei 644° 0—100 NiS unter 400°	—	—
Pt	—	Bis 28.3 As untersucht f~ KL 0—28.8 As	[1]	—	—
	Mo—Co Bis 65 Mo untersucht f~ KL 28—65 Mo	Ni—Mo Bis 70 Mo untersucht f~? KL 33—70 Mo	Fe—Mo Bis 60 Mo untersucht f~ KL?	Fe—V f~ K~	Se—J f~ KL 0—100 J
	Bi—J fL 2.2—49.8 J KL 0—100 J	J—Te f~ KL 0—100 Te	Br—J f~ K~	Sn—J fL Sn—SnJ_2 u. SnJ_2—SnJ_4 KL 0—100 J	

[1] Wegen Flüchtigkeit der einen Komponente kein nennenswerter Erfolg bei der Ausarbeitung des Schmelzdiagramms.

Tabelle 27.

	P	As	S	Se	Te
As	—		AsS As_2S_3	—	—
S	—			Se_2S?	0
Cu	Bis 15 P untersucht Cu_3P	Bis 44 As untersucht Cu_3As Cu_5As_2	Cu—Cu_2S Cu_2S	Cu—Cu_2Se Cu_2Se	Cu_4Te_3 Cu_2Te
Ag	—	Bis 20 As untersucht 0	Ag—Ag_2S Ag_2S	Ag—Ag_2Se Ag_2Se	AgTe Ag_2Te
Au	—	[1]	[1]	[1]	$AuTe_2$
Zn	—	Bis 14 As untersucht 0	—	—	ZnTe
Cd	—	Bis 56.4 As untersucht Cd_3As_2 $CdAs_2$	—	—	CdTe
Tl	—	—	—	—	Te_2Tl_3 TeTl
Sn	—	Bis 50 As untersucht Sn_3As_2 SnAs	Sn—SnS SnS	SnSe Sn_2Se_3 $SnSe_2$	SnTe
Pb	—	Bis 35 As untersucht 0	Pb—PbS PbS	Pb—PbSe PbSe	PbTe
Sb	—	—	—	—	Sb_2Te_3
Bi	—	Bis 13 As untersucht 0	Bi—Bi_2S_3 Bi_2S_3	—	Bi_2Te_3

	P	As	S	Se	Te
Mn	Bis 33 P untersucht Mn_3P_2 MnP	Mn_2As MnAs	—	—	—
Fe	Fe—Fe_3P Fe_3P Fe_2P	Von 8.4—56 As untersucht Fe_2As Fe_3As_2 FeAs	Fe—FeS FeS	—	—
Co	Bis 21.2 P untersucht Co_2P	Bis 58.5 As untersucht Co_5As_2; Co_2As Co_3As_2; CoAs?	Co—CoS Co_4S_3 Co_6S_5 CoS	—	—
Ni	Bis 22.5 P untersucht Ni_3P Ni_5P_2 Ni_2P	Bis 55.7 As untersucht Ni_5As_2 NiAs	Ni—NiS Ni_3S_2 Ni_6S_5 NiS	—	—
Pt	—	Bis 28.3 As untersucht Pt_2As_3	[1]	—	—
	Co—Mo Bis 65 Mo untersucht MoCo	Ni—Mo Bis 70 Mo untersucht NiMo	Fe—Mo Bis 60 Mo untersucht X[2]	Fe—V 0	Se—J 0
	Bi—J BiJ? BiJ_3	J—Te TeJ_4	Br—J BrJ	Sn—J SnJ_2 SnJ_4	

[1] Wegen Flüchtigkeit der einen Komponente kein nennenswerter Erfolg bei der Ausarbeitung des Schmelzdiagramms.
[2] Die Bildung der Verbindung erfolgt sehr langsam.

Ein beliebiges Element bildet entweder mit allen Elementen einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne Verbindungen oder es geht mit keinem der Gruppenglieder eine Verbindung ein.

Bei den Sauerstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen findet man zahlreiche Bestätigungen dieser Regel, allerdings sind hier Verbindungen mit allen natürlichen Gruppen, bis auf die der Edelgase, zu verzeichnen. Als seltene Ausnahme wäre der Fall zu erwähnen, daß O mit Fl keine Verbindung eingeht, obwohl O mit den anderen Halogenen Verbindungen bildet.

Überzeugender illustriert die Regel das Verhalten der Metalle der Kupfergruppe zu anderen fremden Metallen. Tabelle 23 enthält die Formeln der Verbindungen. Wenn die beiden Metalle in einem Temperaturintervall von etwa 200° über ihrem Schmelzpunkt bis zur Zimmertemperatur keine Verbindung eingehen, so ist das durch das Zeichen 0 in der Tabelle gekennzeichnet.

Bei den binären Kombinationen der Elemente der Kupfergruppe mit 17 anderen Elementen finden sich nur vier Ausnahmen von der Regel; Au bildet mit Pb zwei Verbindungen, während Pb mit Cu und Ag im untersuchten Temperaturintervall keine Verbindungen eingeht; Si bildet mit Cu Verbindungen, während es sich mit Ag nicht verbindet; Ag bildet mit Mn und Pt je eine Verbindung, Cu dagegen nicht. Dieses der Regel günstige Resultat würde noch verbessert werden, wenn man auch das Verhalten der Metalloide zu Cu, Ag und Au berücksichtigen würde.

Ein ebenso günstiges Resultat erhält man bei der Untersuchung der Verbindungsfähigkeit der Elemente der Zn-Gruppe. Bei den binären Kombinationen mit 15 fremden Metallen, einschließlich der Natriumverbindungen, findet man nur drei Ausnahmen, und zwar beim Verhalten zum Al, Tl und Sn. Zn bildet mit Al eine Verbindung, Cd dagegen nicht; während Zn und Cd mit Tl keine Verbindungen bilden, gibt Tl mit Hg nach Kurnakow eine Verbindung, und während Sn mit Zn keine Verbindung gibt, geben Hg und Cd mit Sn je eine Verbindung.

Auch in der Gruppe des Ni, Pd und Pt findet man bei 19 binären Kombinationen nur eine Ausnahme. Da Pt und Pd mit Pb Verbindungen geben, so müßten auch Ni und Pb eine Verbindung bilden, doch konnte nach dem Erhitzen der beiden Metalle bis etwas über den Schmelzpunkt des Ni eine Verbindung nicht gefunden werden.

Es ist bei diesen natürlichen Gruppen im engeren Sinne eine weitgehende Analogie der Gruppenglieder gegenüber fremden Elementen nicht zu verkennen; diese Gruppen verhalten sich also beliebigen anderen Elementen gegenüber wie die Glieder einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen, welche ja ebenfalls mit einem fremden Körper entweder sämtlich in Wechselwirkung treten oder sämtlich nicht reagieren.

Die Glieder derjenigen Gruppen aber, in welchen sich ein Übergang von metalloiden zu metallischen Eigenschaften vollzieht, wie in den Gruppen As, Sb und Bi oder Ge, Sn und Pb, stehen betreffs ihrer Verbindungsfähigkeit nicht in dem engen Verbande einer homologen Reihe. Man ersieht aus der Tabelle, daß Sn und Pb nur in sieben binären Kombinationen sich einander gleich verhalten, und daß sie sich in sieben anderen Kombinationen darin voneinander unterscheiden, daß, wenn das Sn Verbindungen eingeht, das Pb es nicht tut. Nur in einem Falle, beim Tl, könnte das Umgekehrte stattfinden, doch ist die Existenz der Verbindung $PbTl_2$ nicht erwiesen; bei dieser Zusammensetzung hat die Kurve des Beginnes der Kristallisation einer Reihe von PbTl-Mischkristallen ein Maximum.

Noch mehr ist das Verhalten von Sb und Bi zu anderen Metallen verschieden. Die Natriumverbindungen mit eingerechnet, ist bei 16 binären Kombinationen das Verhalten beider Elemente nur in sechs Fällen einander ähnlich; gewöhnlich geht das Bi keine Verbindungen ein, wenn das Sb Verbindungen bildet.

Die Elemente Sb und Bi sowie Sn und Pb stehen also einander viel ferner, als die Elemente der Cu- oder Zn-Gruppe.

2. Die Valenz der Metalle in ihren Verbindungen.

In zwei großen Gruppen chemischer Verbindungen, den Kohlenstoffverbindungen und den Salzen, hat sich der Valenzbegriff außerordentlich fruchtbar erwiesen. Dagegen weiß man, daß bei den binären Verbindungen der Elemente, deren Eigenschaften sich denen der Metalle nähern, bei den Sulfiden und Arseniden, häufig die Formeln nicht den Salzvalenzen entsprechen. Auch bei den Oxyden, welche zu den Salzen in nächster Beziehung stehen, entsprechen gewöhnlich nur die Formeln eines Teiles derselben den Salzvalenzen. Nur bei den binären Verbindungen der Halogene mit Metallen findet man, daß, einige höhere Jodverbindungen ausgenommen,

Tabelle 26.

	P	As	S	Se	Te
As	—		fL 0—ca. 30 S KL 0—100 S	—	—
S	—			f~ KL 80.2—90.2 Se bei 160° u. 15.8—53.8 Se bei 75°	f~ KL 2—98 Te
Cu	Bis 15 P untersucht f~ KL <0.18 bis 14.24? P	Bis 44 As untersucht f~ KL 0—44 As	Cu—Cu₂S fL 10—85 Cu₂S KL 0—>94 Cu₂S	Cu—Cu₂Se fL 5—39? Se KL 0—39? Se	fL 4—48 Te KL 0—45 u. 49.9—100 Te
Ag	—	Bis 20 As untersucht f~ KL 0—20 As?	Ag—Ag₂S fL 12—100 Ag₂S KL 0—100 Ag₂S	Ag—Ag₂Se fL ?—26.9 Se KL 0—100 Ag₂Se	f~ KL 0—100 Te
Au	—	[1]	[1]	[1]	f~ KL 0—100 Te
Zn	—	Bis 14 As untersucht f~ KL 0—14 As	—	—	—
Cd	—	Bis 56.4 As untersucht f~ KL 0—56.4 As	—	—	f~ KL 0—100 Te
Tl	—	—	—	—	fL <2.5—22 Te KL 0—22.5 u. 29.4—100 Te
Sn	—	Bis 50 As untersucht f~ KL 0—50 As	Sn—SnS fL 4—19? S KL 0—20? S	f~ KL 0—100 Se?	f~ KL 0—100 Te
Pb	—	Bis 35 As untersucht f~ KL 0—35 As	Pb—PbS f~ KL 0—100 PbS	Pb—PbSe f~ KL 0—100 PbSe	f~ KL 0—100 Te
Sb	—	—	—	—	f~ KL 0—100 Te?
Bi	—	Bis 18 As untersucht fL >2.9—18 As KL 0—1? As	Bi—Bi₂S₃ f~ KL 0—100 Bi₂S₃	—	f~ KL 0—100 Te

	P	As	S	Se	Te
Mn	Bis 33 P untersucht f~ KL 0—33 P?	Bis 57.3 As untersucht f~ KL 5—40.5 u. 46.3—57.3 As.	—	—	—
Fe	Fe—Fe₂P f~ KL 1—<15? u. 16—20.5 P	Von 8.4—56 As untersucht f~ KL unterhalb 800° 8.4—56 As	Fe—FeS f~ KL 0—98 FeS	—	—
Co	Bis 21.2 P untersucht f~ KL 0—21.2 P	Bis 58.5 As untersucht f~ KL >1—58.5 As	Co—CoS f~ KL unter 790° 0—100 CoS	—	—
Ni	Bis 22.5 P untersucht f~ KL 0—22.5 P bei 20° Mischkristalle v. 17.85—18 P bei 1025°	Bis 55.7 As untersucht f~ KL 5.5—33.5 u. 35.7—55.7 As	Ni—NiS f~ KL 0.5—24.2 S u. >27 S—NiS? bei 644° 0—100 NiS unter 400°	—	—
Pt	—	Bis 28.3 As untersucht f~ KL 0—28.3 As	[1]	—	—
	Mo—Co Bis 65 Mo untersucht f~ KL 28—65 Mo	Ni—Mo Bis 70 Mo untersucht f~? KL 33—70 Mo	Fe—Mo Bis 60 Mo untersucht f~ KL?	Fe—V f~ K~	Se—J f~ KL 0—100 J
	Bi—J fL 2.2—49.8 J KL 0—100 J	J—Te f~ KL 0—100 Te	Br—J f~ K~	Sn—J fL Sn—SnJ₂ u. SnJ₂—SnJ₄ KL 0—100 J	

[1] Wegen Flüchtigkeit der einen Komponente kein nennenswerter Erfolg bei der Ausarbeitung des Schmelzdiagramms.

Tabelle 27.

	P	As	S	Se	Te
As	—		AsS As_2S_3	—	—
S	—			Se_2S?	0
Cu	Bis 15 P untersucht Cu_3P	Bis 44 As untersucht Cu_3As Cu_5As_2	Cu—Cu_2S Cu_2S	Cu—Cu_2Se Cu_2Se	Cu_4Te_3 Cu_2Te
Ag	—	Bis 20 As untersucht 0	Ag—Ag_2S Ag_2S	Ag—Ag_2Se Ag_2Se	AgTe Ag_2Te
Au	—	[1]	[1]	[1]	$AuTe_2$
Zn	—	Bis 14 As untersucht 0	—	—	ZnTe
Cd	—	Bis 56.4 As untersucht Cd_3As $CdAs_2$	—	—	CdTe
Tl	—	—	—	—	Te_3Tl_2 TeTl
Sn	—	Bis 50 As untersucht Sn_3As_2 SnAs	Sn—SnS SnS	SnSe Sn_2Se_3 $SnSe_2$	SnTe
Pb	—	Bis 85 As untersucht 0	Pb—PbS PbS	Pb—PbSe PbSe	PbTe
Sb	—	—	—	—	Sb_2Te_3
Bi	—	Bis 13 As untersucht 0	Bi—Bi_2S_3 Bi_2S_3	—	Bi_2Te_3

	P	As	S	Se	Te
Mn	Bis 33 P untersucht Mn_3P_2 MnP	Mn_2As MnAs	—	—	—
Fe	Fe—Fe_3P Fe_3P Fe_2P	Von 8.4—56 As untersucht Fe_2As Fe_3As_2 FeAs	Fe—FeS FeS	—	—
Co	Bis 21.2 P untersucht Co_2P	Bis 53.5 As untersucht Co_5As_2; Co_2As Co_3As_2; CoAs?	Co—CoS Co_4S_3 Co_6S_5 CoS	—	—
Ni	Bis 22.5 P untersucht Ni_3P Ni_5P_2 Ni_2P	Bis 55.7 As untersucht Ni_3As_2 NiAs	Ni—NiS Ni_6S_5 Ni_3S_2 NiS	—	—
Pt	—	Bis 28.8 As untersucht Pt_2As_3	[1]	—	—
	Co—Mo Bis 65 Mo untersucht MoCo	Ni—Mo Bis 70 Mo untersucht NiMo	Fe—Mo Bis 60 Mo untersucht X [2]	Fe—V 0	Se—J 0
	Bi—J BiJ? BiJ_3	J—Te TeJ_4	Br—J BrJ	Sn—J SnJ_2 SnJ_4	

[1] Wegen Flüchtigkeit der einen Komponente kein nennenswerter Erfolg bei der Ausarbeitung des Schmelzdiagramms.
[2] Die Bildung der Verbindung erfolgt sehr langsam.

Dazu kommt, daß unter den Metallverbindungen einzelne besonders merkwürdige Formeln, wie $NaZn_{12}$, KZn_{12}, $NaCd_5$, $NaHg_4$, $FeZn_7$, $NiZn_3$, $NiCd_4$, $AuSb_2$ usw. auftreten, welche in nicht zu beseitigendem Widerspruche mit den Salzvalenzen stehen. Man darf also auf der Grundlage des über die binären Verbindungen vorliegenden Materials behaupten, daß die Formeln binärer Verbindungen, sofern die Verbindungen nicht Salze sind oder sich diesen nicht nähern, im allgemeinen nicht durch die bekannten Salzvalenzen bestimmt werden.

Auffallend häufig tritt die Formel auf, nach der 1 Atom des einen Metalls mit einem Atom des anderen Metalls verbunden ist. Man könnte diesen Befund mit der von Rausch v. Traubenberg[1] gefundenen Tatsache in Zusammenhang bringen, daß bei Funkenentladungen die Atome der Metalle gleiche Elektrizitätsmengen transportieren.

3. Der Isomorphismus der Elemente.

Da die Kristallformen eines großen Teiles der Elemente in Ermangelung gut ausgebildeter Kristalle nicht sicher oder überhaupt nicht bestimmt sind, so ist die kristallographische Seite der Frage nach dem Isomorphismus der Elemente recht unzugänglich. Dagegen ist man über das Auftreten von Mischkristallen bei der Kristallisation binärer Schmelzen der Elemente jetzt unterrichtet und kann den Versuch unternehmen, die Mischbarkeit der Elemente im Kristallzustande zu beschreiben.

Vor allem ist das Mitscherlichsche Postulat, nach dem chemisch analog zusammengesetzte Körper Mischkristalle bilden können, einer Prüfung an den neuen Erfahrungen zu unterziehen. Nun ist die Zusammensetzung der Elemente unbekannt; man kann aber an Stelle der analogen Zusammensetzung die chemische Analogie der Elemente einführen und sich die Frage vorlegen, ob die Elemente einer natürlichen Gruppe Mischkristalle bilden, ferner ob Elementen, welche verschiedenen natürlichen Gruppen des periodischen Systems angehören, diese Fähigkeit abgeht. Dabei darf man aber nicht vergessen, daß die Entfernung der Elemente im periodischen System voneinander im allgemeinen kein Maßstab für die Analogie der Elemente untereinander ist.

[1] *Phys. Zeitschr.* 1912, 415.

Für unseren Zweck müssen wir eine Anordnung des periodischen Systems wählen, durch welche die chemische Analogie der Elemente möglichst durch ihre Abstände voneinander zum Ausdruck gebracht wird, und zwar in der Weise, daß chemisch analoge Elemente einander näher stehen, als chemisch voneinander verschiedene.

Verfahren wir in dieser Weise, so werden wir erkennen, daß im allgemeinen die Elemente einer natürlichen Gruppe untereinander Mischkristalle bilden können, dann aber auch, daß die in dieser Anordnung nicht weit voneinander entfernten Elemente, welche sich im zentralen Teile des Systems befinden, häufig lückenlose Reihen von Mischkristallen miteinander bilden.

Das erweiterte Mitscherlichsche Postulat, welches für die Mischbarkeit im Kristallzustande chemische Analogie fordert, berührt sich mit einer anderen Regel, welche chemisch verwandten Elementen die Verbindungsfähigkeit abspricht. In strenger Durchführung beider Regeln könnte man erwarten, daß, wenn Verbindungen fehlen, Mischkristalle auftreten, und daß umgekehrt beim Auftreten von Mischkristallen den beiden Elementen die Verbindungsfähigkeit abgeht; doch die Erfahrung hat gezeigt, daß Isomorphismus und Verbindungsfähigkeit sich im allgemeinen nicht ausschließen, und daß besonders bei höheren Temperaturen sowohl Verbindungen als auch Mischkristalle aus den binären Schmelzen der Elemente kristallisieren.

Schließlich läßt sich aus den vorhandenen Angaben eine Regel quantitativen Charakters ableiten, welche, soviel bis jetzt zu ersehen ist, von fast allgemeiner Gültigkeit ist. Das Element mit höherem Schmelzpunkt vermag im Kristallzustande mehr von dem Element mit dem tieferen Schmelzpunkt zu lösen, als dieses von jenem.

Nachdem wir uns mit dem Mitscherlichschen Postulate beschäftigt haben, werden wir auf diese Regel zurückkommen.

a) Das Mitscherlichsche Postulat.

Nach Mendelejew ist das periodische System aus zwei kleinen und fünf großen Perioden aufgebaut. Dieser Einteilung Mendelejews hat Staigmüller[1] dadurch Ausdruck gegeben, daß er die Zeichen der Elemente jener sieben Perioden untereinander schrieb, so daß die Elemente einer natürlichen Gruppe in dieselbe Vertikalkolonne zu stehen kommen. Dadurch erreichte Staigmüller,

---

[1] Staigmüller, *Zeitschr. phys. Chem.* **39**, 245 (1902).

daß die chemisch-analogen Elemente näher zusammenrücken, während sich die Abstände der Elemente mit großen Affinitäten zueinander vergrößern. Auch in dieser Anordnung sind die Abstände der Elemente ihren gegenseitigen Affinitäten nicht proportional. Man kann aber mit Staigmüller diesen Mangel dadurch etwas verbessern, daß man eine Grenze zwischen den Metallen und Metalloiden zieht. In der Tabelle 29 ist diese Anordnung wiedergegeben. Unter dem Zeichen jedes Elementes findet man den zugehörigen Schmelzpunkt.

Entsprechend der Regel von Mitscherlich wird man zu erwarten haben, daß Elemente, welche in dem System, Tab. 29, in horizontaler Richtung weit voneinander entfernt sind, wohl Verbindungen bilden, daß aber die Bildung von Mischkristallen der Verbindungen mit ihren Komponenten nicht stattfindet. Das scheint in der Tat, soviel man weiß, für die Beziehungen der Metalloide zu den Metallen zu gelten. Diese Regel läßt sich ferner auch auf die Beziehungen der den Metalloiden nahestehenden Halbmetalle Bi, Pb, Sn zu den Metallen der dritten und vierten Gruppe, den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden, übertragen. Dagegen finden sich bei den Elementen einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne nur selten Verbindungen; dafür treten aber hier nicht selten Mischkristalle auf. Dasselbe gilt ferner auch für die binären Kombinationen der Elemente der zentralen natürlichen Gruppen, nämder 9., 10., 11., 12. und 13. natürlichen Gruppe (s. Tabelle 29).

Daß bei den Elementen einer natürlichen Gruppe in der Regel keine Verbindungen vorkommen, ist schon gezeigt worden. Daß solche Elemente häufig miteinander Mischkristalle bilden, wird durch folgende Befunde bestätigt.

Die Metalle Cu, Ag und Au bilden miteinander Mischkristalle. Beim Cu und Ag reicht die Mischungslücke von 4.5 bis 95% Ag, beim Cu und Au sowie beim Ag und Au liegt lückenlose Mischbarkeit vor.

Bei der Zn-Gruppe, den Metallen Zn, Cd und Hg, liegen die Verhältnisse wie folgt: Zn und Cd bilden kaum Mischkristalle, Cd und Hg haben bei 188° eine sehr kleine Mischungslücke von 63 bis 65% Cd, und beim Zn und Hg reicht die Mischungslücke von 0 bis 67% Hg.

Bei den übrigen Gruppen sind unsere Kenntnisse erst recht lückenhaft. Pb und Sn bilden nur in beschränktem Maße Mischkristalle, die Lücke reicht bei 20° jedenfalls über 10 bis 90% Sn hinaus. Sb und Bi geben vielleicht nur bis zu 50% Bi Mischkristalle,

Tabelle 29.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
H − 259	He unter − 268	Li 186	Be > 1800	B 2200 bis 2500	C nicht ge- schmolzen											N − 210	O − 230	F − 223
	Ne − 253	Na 98	Mg 650	Al 658	Si 1420											P 44 und 630	S 115	Cl − 102
	Ar − 188	K 62	Ca 805	Sc 1000 bis 1400?	Ti 1825	V 1730	Cr 1505	Mn 1225	Fe 1520	Co 1490	Ni 1450	Cu 1083	Zn 419	Ga 30	Ge 900?	As 850	Se 217	Br − 7
	Kr − 169	Rb 38	Sr Rotglut	Y 1000 bis 1400?	Zr niedriger als Si	Nb 2200?	Mo über 2100		Ru > 1950	Rh 1920?	Pd 1550	Ag 961	Cd 321	In 155	Sn 232	Sb 630	Te 451	J 113
	X − 140	Cs 26	Ba 850	La 810	Ce 635	Nd 840?	Pr 940											
				Yb		Ta 2850	W über 3600		Os 2700?	Ir 2200	Pt 1755	Au 1063	Hg − 39	Tl 302	Pb 327	Bi 270		
			Ra 600 bis 1200?		Th > 1700 < Pt		U nahe Mo											

doch ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Bi in Sb sehr gering, und infolgedessen die Konzentration des gesättigten Mischkristalles schwer zu bestimmen. Schließlich geben S und Se, sowie Br und J Mischkristalle. Die Fähigkeit, Mischkristalle miteinander zu bilden, ist aber durchaus nicht auf die Elemente einer natürlichen Gruppe beschränkt. Im Gegenteil tritt nicht selten die Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, bei den Elementen verschiedener natürlicher Gruppen viel ausgeprägter auf, als unter den Gliedern derselben Gruppe, und zwar ist diese Fähigkeit besonders dann entwickelt, wenn die betreffenden Elemente chemisch einander nahestehen und hochliegende Schmelzpunkte besitzen.

So sind die Elemente der Eisengruppe Fe, Co und Ni nach dem periodischen System miteinander weniger verwandt, als die Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne, und doch bilden die drei Elemente miteinander lückenlose Reihen von Mischkristallen, sie stehen also in dieser Beziehung einander näher, als die Metalle der Kupfergruppe. Dafür liegen aber auch die Schmelzpunkte der Metalle der Eisengruppe erheblich höher, als die der Kupfergruppe.

Eine Übersicht des Verhaltens der Metalle der Eisengruppe und des Mn zu den Metallen der Kupfergruppe und dieser zur Nickelgruppe (Ni, Pd, Pt) ist im folgenden Schema zusammengestellt (s. Fig. 121). Die Abkürzung $f\sim$ sagt an, daß die beiden flüssigen Metalle in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, die analoge Bedeutung hat das Zeichen $k\sim$ für den Kristallzustand. Ferner sind noch bei den Pfeilen, welche auf die beiden betreffenden Metalle weisen, die Grenzen eventueller Mischungslücken angegeben.

Cu bildet mit Mn eine lückenlose Reihe von Mischkristallen; bei den Cu-Fe-Legierungen erstreckt sich die Lücke der Mischungsreihe von 2.5 bis 99 % Cu (20°), bei den Cu-Co-Legierungen von 10 bis 96 % Cu, und beim Cu-Ni findet sich wieder lückenlose Mischbarkeit. Die Fähigkeit des Cu, mit den Metallen der Eisengruppe Mischkristalle zu bilden, hat also ein Minimum beim Fe.

Das Silber schließt sich in dieser Beziehung dem Kupfer an, doch ist beim Verhalten des Ag zu den Metallen der Eisengruppe die Unlöslichkeit im flüssigen Zustande zu beachten. Weder im flüssigen Fe noch im flüssigen Co ist Ag bei dem Schmelzpunkte jener Metalle merklich löslich, und auch Fe und Co lösen sich in flüssigem Ag nicht. Beim Nickel tritt dagegen geringe Löslichkeit im flüssigen

Zustande ein, und dementsprechend gibt es auch Ag-arme Mischkristalle. Beim Mangan ist die Löslichkeit für Ag in beiden Zuständen noch erheblicher. Man kann also das Verhalten des Ag zu den Metallen der Eisengruppe in ähnlicher Weise wie das des Cu charakterisieren. Auch die Fähigkeit des Ag, mit den Metallen der Eisengruppe Mischkristalle zu bilden, hat beim Fe und Co ein

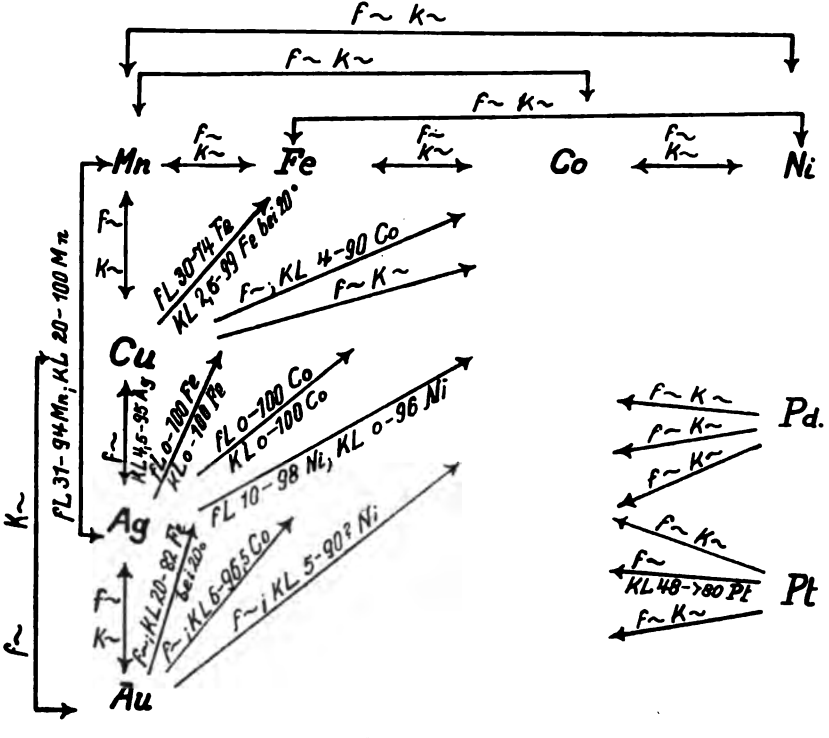


Fig. 121.

Minimum. Hier liegt auch das Minimum der gegenseitigen Löslichkeit im flüssigen Zustande.

Im flüssigen Zustande ist Au mit Fe, Co und Ni in allen Verhältnissen mischbar. Beim Fe und Au reicht die Lücke der Mischkristalle von 20 bis 82 % Fe (20°), beim Co und Au von 6 bis 96.5 % Co und beim Ni und Au von etwa 5 bis 90? % Ni.

Das Pd ist nach Ruer[1] mit den Metallen der Kupfergruppe sowohl als Flüssigkeit, als auch als Kristall in allen Verhältnissen

---

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **51**, 223, 315, 391 (1906).

mischbar. Dasselbe gilt nach Doerinckel[1] auch für Cu und Au in ihren Beziehungen zum Pt; während aber Pt und Ag sich flüssig ebenfalls in allen Verhältnissen mischen, existiert im festen Zustande von weniger als 20 bis 48 % Ag eine Mischungslücke.

Die beiden natürlichen Gruppen Ni, Pd, Pt und Cu, Ag, Au sind also einander ganz außerordentlich nahe verwandt, da die Glieder einer Gruppe mit den Gliedern der anderen Gruppe keine Verbindung geben, sondern Mischkristalle bilden, so daß es hier sechs lückenlose Reihen von Mischkristallen und drei Reihen von Mischkristallen mit einer Lücke gibt. In flüssigem Zustande sind sie bis auf Ni und Ag in allen Verhältnissen miteinander mischbar.

Im allgemeinen gilt also die Regel, daß Elemente einer natürlichen Gruppe oder solcher Gruppen, welche in der Anordnung der Tabelle 29 einander benachbart sind, die Fähigkeit besitzen, miteinander Mischkristalle zu bilden. Vergleicht man diese Regel mit der von Mitscherlich über das Auftreten von Mischkristallen bei Verbindungen, so drängt sich uns die Vermutung auf, daß die Elemente, welche miteinander Mischkristalle bilden, einander ähnlich aufgebaut sind. Zu dieser Vermutung ist man auf Grund der Analogie im Bau der Spektra der Elemente einer natürlichen Gruppe schon früher gelangt. Ob eine Analogie in den Spektren der Elemente der Kupfergruppe mit denen des Ni, Pd und Pt und schließlich mit dem des Mangans vorhanden ist, mag dahingestellt bleiben. Vielleicht tritt der Isomorphismus dieser Elemente nur deshalb so deutlich hervor, weil die Temperatur, bei der die Kristallisation der entsprechenden Gemenge vor sich geht, eine so hohe ist.

b) Eine Regel über die Lage der Mischungslücken.

Bei der Kristallisation aus binären Schmelzen löst sich in den Kristallen des Elementes mit dem höheren Schmelzpunkt mehr von dem Element mit dem tieferen Schmelzpunkt, als umgekehrt vom Element mit höherem Schmelzpunkt sich in den Kristallen des Elementes mit dem tieferen Schmelzpunkt löst. Dabei ist es gleichgültig, ob die Konzentration der Mischkristalle in Atom- oder in Gewichtsprozenten gemessen wird.

Zur Prüfung dieser Regel steht uns ein umfangreiches Beobachtungsmaterial zur Verfügung.

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 54, 337 u. 347 (1907).

Drei Gruppen von binären Kombinationen müssen ausgeschieden werden, da sich bei diesen keine Mischungslücken finden.

1. Die Kombinationen derjenigen Elemente, welche lückenlose Reihen von Mischkristallen bilden:

Cu–Au, Cu–Mn, Cu–Ni, Cu–Pd, Cu–Pt, Ag–Au, Ag–Pd, Au–Pd, Au–Pt, Mg–Cd, Pb–In, Sb–Bi, Mn–Fe, Mn–Co, Mn–Ni, Fe–Co, Fe–Ni, Fe–Pt, Co–Ni, Co–Cr, Ni–Pd, Li–Cd, Fe–V, Br–J.

Man findet nur selten Fälle, in denen zwei Elemente von relativ tiefen Schmelzpunkten eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden und dabei nicht zu derselben Gruppe gehören, während lückenlose Mischbarkeit bei den Elementen mit hohem Schmelzpunkt viel häufiger vorkommt, auch wenn dieselben verschiedenen natürlichen Gruppen angehören.

2. Eine Reihe von Elementen sind als Flüssigkeiten beim Schmelzpunkt der schwerer schmelzenden Komponente ineinander so wenig löslich, daß die aus den beiden Schichten sich ausscheidenden Kristalle nur sehr geringe Beimengungen des anderen Stoffes enthalten können. In diesen Fällen ist die Entscheidung, welcher der beiden Mischkristalle die höhere Konzentration besitzt, durch die thermische Analyse nicht ausführbar. Andere Methoden sind aber zu diesem Zweck bei diesen Fällen bisher nicht herangezogen worden. Paare von Elementen, welche sich beim Schmelzpunkt des schwerer schmelzenden Elementes als Flüssigkeiten wenig ineinander lösen, sind:

Ag–Fe, Ag–Co, Cd–Al, Al–Tl, Fe–Pb, Fe–Bi, K–Al, Na–Al, K–Mg, Tl–Si, Pb–Si, Bi–Cr.

Teilweise mischbar im flüssigen Zustande sind die unten folgenden Metalle. Die Zusammensetzungen der beiden flüssigen Schichten bei der Temperatur, bei der sie sich mit den Kristallen des reinen Metalls vom höheren Schmelzpunkt oder mit einem an ihm reichen Mischkristall im Gleichgewicht befinden, sind in der Weise angegeben, daß unter die Bezeichnung des einen Metalls der Gehalt des von ihm gelösten in Gewichtsprozenten verzeichnet ist.

Cu–Tl,	Cu–Pb,	Cu–Fe,	Cu–Cr,	Ag–Mn,	Ag–Ni,	Ag–Cr,	Zn–Tl,
35,1 1,8	36 ca 10	30 26	ca 1.5 < 5	31 6	10 2	3 8	2 5
Zn–Pb,	Zn–Bi,	Al–Pb,	Al–Bi,	Al–Mn,	Al–Cr,	Tl–Mn,	Tl–Ni,
1 5	15 2	5 0	3.7 1.1	13 50	3 45	0 5.4	0 10
Sn–Fe,	Sn–Ni,	Sn–Cr,	Pb–Mn,	Pb–Co,	Pb–Ni,	Pb–Cr,	Bi–Co
11 50	3.5 82 26 55	0 10	12 10	3? 1	16 28	ca 12 28	6 7.7?

Bi–Si,	Al–Ca,	Ca–Cd,	Cd–K,	Cd–Na,	Cu–Te,	K–Li,	K–Pb,
2 0	16 57	36 12	6.2 < 2.8	28.4 67.6	4 52	2? 5	65? 9

K–Zn,	Li–Na,	Mg–Na,	Na–Zn,	Te–Tl,	Bi–J,	As–S,	Sn–J,	Na–Te.
3 0	8 8	2 1.6	0 3.9	78 < 2.5	2.2 50.2	0 cr. 70	0 SnJ_2 (SnJ_2 SnJ_4)	5.1 90.6

3. Häufig scheiden sich die beiden Elemente, obwohl sie als Flüssigkeiten in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, ohne nachweisbare Beimengungen aus. In diesen Fällen nähert sich die Konzentration der Beimengungen in den ausgeschiedenen Kristallen wie bei den Elementen der vorigen Gruppe dem Nullwert, und deshalb ist auch hier wieder die Frage nach dem Konzentrationsverhältnis der beiden gesättigten Mischkristalle nicht zu entscheiden. Es gehören hierher Metallpaare, die sich nicht miteinander verbinden, und solche, welche Verbindungen bilden.

Zur ersten Untergruppe gehören die Paare Cu–Bi, Cd–Bi, Hg–Bi, Al–Sn, Al–Si, Sn–Si, Pb–Sb, Ag–Pb und Se–J. Diese Gruppe ist also im Gegensatz zu früheren Annahmen eine kleine.

Paare, welche Verbindungen bilden, die sich aber aus ihren Schmelzen als fast reine Elemente ausscheiden, sind:

Cu–Mg, Au–Pb, Au–Sb, Mg–Zn, Mg–Sn, Mg–Pb, Mg–Sb, Mg–Bi, Mg–Ni, Mg–Si, Cd–Sb (stabil), Tl–Pt, Al–Ca, Bi–K, Bi–Na, Bi–Ce, Ca–Mg, Ca–Si, Ca–Zn, Ce–Sn, Hg–K, K–Na, K–Sn, K–Tl, Li–Sn, Na–Sb, Na–Sn, Na–Tl, Sn–Te, Ce–Al, Te–J, Au–Na, Ag–Te, Au–Te, Cd–Te, Sn–Se?, Pb–Te, Sb–Te?, Bi–Te?, Zn–Sb.

4. Im folgenden sind die Metallpaare, welche untereinander Mischkristalle bilden, aufgeführt. Die Grenzen der Mischungslücken im festen Zustande bei der Temperatur des Gleichgewichts des gesättigten Mischkristalls mit der Schmelze, aus der er sich bildet, sind in der Weise angegeben, daß unter der Bezeichnung des einen Metalls der Gehalt des anderen im gesättigten Mischkristall in Gewichtsprozenten vermerkt ist.

Die Metallpaare sind, je nachdem sie Verbindungen bilden oder nicht, in zwei Gruppen getrennt.

In der Regel löst sich das Metall mit dem tiefer liegenden Schmelzpunkt in erheblich größerer Menge in den Kristallen des Metalls mit dem höheren Schmelzpunkt, als das Metall mit dem höheren Schmelzpunkt in den Kristallen des Metalls mit dem tiefer liegenden Schmelzpunkt.

Die Ausnahmen von dieser Regel sind getrennt aufgeführt.

a) Die beiden Metalle bilden keine Verbindungen.

Ag–Cu,	Cu–Fe,	Cu–Co,	Ag–Tl,	Ag–Bi,	Ag–Ni,	Ag–Si,	Au–Tl,
4.5 5	2.5 9 bei 1100°	4 10	10 0	5 0	0 4	0 10	<4 0

Au–Bi,	Cd–Pb,	Hg–Pb,	Tl–Mn,	Tl–Ni,	Sn–Cr,	Pb–Ni,	Sb–Si,
4 0	0 6	0 35	0 2	0 2	0 5	0 4	0.3 1.1

Ag–Na.
2 0

Ausnahmen.

Au–Fe,	Au–Co,	Cd–Hg,	Zn–Sn,	Tl–In,	Zn–Bi,	Ni–Cr,	Bi–Si.
20 18 bei 20°	6 3.5	34.8 62.7 bei 188°	0 1	30 63	0 2	57 42	0.8 0

b) Die beiden Metalle bilden Verbindungen.

Cu–Al,	Cu–Sb,	Cu–Zn,	Cu–Sn,	Cu–Co,	Ag–Mg,	Ag–Zn,	Ag–Cd,
9 4	1.5 0 bei 20°	36 3 bei 20°	13 0 bei 20°	4 10	8 0	21.7 10	36 6

Ag–Al,	Ag–Sn,	Ag–Sb,	Au–Mg,	Au–Cd,	Au–Sn,	Mg–Tl,	Zn–Al,
5 0	19 0	15 0	cr. 2.9 0	18 0	4 0	46.5 0	1 38

Zn–Fe,	Zn–Ni,	Hg–Sn,	Al–Mn,	Fe–Al,	Al–Co,	Al–Ni,	Tl–Pb,
0.7 20	0 46	0 22	0 cr. 30	34 0	0 9.5	0 15	6 77

Pb–Sn,	Sn–Sb,	Sn–Mn,	Sn–Fe,	Sn–Ni,	Pb–Bi,	Pb–Pd,	Sb–Fe,
18 0.37 bei 181°	8 10	0 10	0 19	0 15	33.5 13 bei 125°	0 23	0 5

Sb–Co,	Sb–Ni,	Sb–Pd,	Sb–Cr,	Bi–Ni,	Fe–Si,	Cd–Ca,	Na–Pb,
0 12.5	0 7.5	0 15 bei 20°	0 10	0 0.5	20 0 bei 1240°	0 13	0 0.5

Te–S,	Tl–Bi,	Sn–Co,	Ni–Si.
2 2	7 0	0 2.5	67.6 24

Ausnahmen.

Cu–Si,	Ag–Mn,	Au–Zn,	Cd–Sn (?),	Sn–Bi,	Mn–Si,	Si–Co,	Cu–Ca,	S–Se.
4.5 0	20 0	12.5 21	0 7.5	6 0	10 0	9 7.5	0 30 bei 20°	30.2 9.8 bei 160°

5. Schließlich bleibt noch eine Reihe von binären Metallkombinationen übrig, bei denen das Auftreten von Mischkristallen entweder nicht sicher ist, oder bei denen die Zusammensetzung der Endglieder der beiden Reihen von Mischkristallen nicht festgestellt ist. Es sind das folgende Paare:

Zn–Hg, Hg–Tl, Li–Mg, Ag–Pt, Au–Al, Au–Ni, Al–Sb, Al–Cr, Tl–Sn, Tl–Sb, Sn–Pt, Sb–Pt, Fe–Cr, Tl–Cd, Zn–Cd, Pb–Pt.

6. Die reinen Komponenten bilden keine Mischkristalle, wohl aber die Verbindungen Cu–Cd, Mg–Al, Sb–Mn, Hg–Li, Hg–Na, Hg–Cs, Pb–Ca, Cd–Sb (instabil), Ag–Ca, Tl–Te.

Die Regel über die Lage der Mischungslücke haben wir also an dem vorliegenden Beobachtungsmaterial im großen und ganzen bestätigt gefunden. Während also aus binären Schmelzen die Metalle mit dem höheren Schmelzpunkt in der Regel nicht als reine Metalle, sondern als Mischkristalle kristallisieren, scheiden sich die Metalle mit niedrigen Schmelzpunkten in der Regel als praktisch reine Kristalle aus. Wenn die Schmelzpunkte beider Metalle hoch liegen, so tritt häufig lückenlose Mischbarkeit auf. Bestimmender als die chemische Analogie ist also für die Fähigkeit der Elemente, Mischkristalle zu bilden, die Temperatur der Kristallisation. Die Gründe hierfür können in der größeren kinetischen Energie der bei höherer Temperatur in der Schmelze vorhandenen Moleküle des gelösten Stoffes und in den größeren Molekularabständen in den Kristallen des schwerer schmelzenden Stoffes bei höheren Temperaturen gesucht werden.

Die praktische Bedeutung der Regel über den Einfluß des Schmelzpunktes auf die Bildung von Mischkristallen ist wohl auch ohne Kommentar verständlich.

Eine Erweiterung der Kenntnisse des gegenseitigen Verhaltens der Elemente zueinander würde für den Ausbau des periodischen Systems nach verschiedenen Richtungen hin von Bedeutung sein. So wird die Analogie zwischen den Elementen der Eisengruppe nach H. Biltz[1] durch die Reihenfolge Fe, Co, Ni zum Ausdruck gebracht, und diese Reihenfolge wird dadurch bestätigt, daß die Mischbarkeit des flüssigen Ni mit anderen flüssigen Metallen größer als die des flüssigen Co und diese größer als die des flüssigen Fe ist. Ferner ist die Aufnahmefähigkeit des kristallisierten Ni gegenüber fremden Metallen größer als die des Co und die des Co wiederum größer als die des Fe. Schließlich wächst auch die Zahl der Verbindungen, welche Fe, Co und Ni mit fremden Metallen eingehen, vom Fe zum Co und vom Co zum Ni. Fe, Co und Ni verhalten sich, ihrer Verbindungsfähigkeit nach, wie die Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne, was auch Mendelejew betont hat. Wenn Fe mit einem anderen Element keine Verbindung bildet, so geht auch dem Co und Ni diesem Element gegenüber die Verbindungsfähigkeit ab. In 45 Fällen trifft diese Regel mit nur drei Ausnahmen zu. Diese Ausnahmen finden sich beim Ni-Bi, Ni-Mn und Ni-Cr.

Die Stellung der Metalle der seltenen Erden im System würde

[1] *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* **35**, 562 (1902).

erst dann aufgeklärt werden können, wenn wir über ihre Beziehungen zu anderen Elementen besser unterrichtet wären.

Schon jetzt darf wohl auf Grund der Untersuchungen von R. Vogel[1] über das Verhalten des Cers zu anderen Metallen behauptet werden, daß dieses Metall nicht in die Gruppe des Sn und Pb und auch nicht in die des Al gehört, da es mit diesen Metallen stark exotherme Verbindungen bildet. Als richtiger Platz des Cers mit vielen anderen Metallen der seltenen Erden wird sich wohl die Lücke zwischen den Reihen Ru, Rh, Pd und Os, Ir, Pt im periodischen System der Tabelle 29 ergeben.

F. Die Zustandsdiagramme spezieller binärer Systeme.

Im vorhergehenden Kapitel wurde das Verhalten der Metalle zueinander, wie es in exakter und erschöpfender Weise durch die Zustandsdiagramme ihrer binären Mischungen beschrieben wird, von allgemeinen Gesichtspunkten aus betrachtet. Zum Schluß wurde eine Übersicht der wichtigsten Merkmale des Verhaltens zweier Metalle zueinander gebracht, um ein Bild über unsere diesbezüglichen Erfahrungen zu geben.

Diese Angaben reichen aber für viele Zwecke, die eine eingehendere Kenntnis der Zustandsdiagramme erfordern, nicht hin. Daher sind im folgenden für technisch besonders wichtige Legierungsreihen die Zustandsdiagramme selbst mit speziellen Angaben über das Verhalten der betreffenden Legierungen zusammengestellt. Hierbei sind vor allem die Legierungen des Eisens und des Kupfers berücksichtigt worden.

Man wird erkennen, daß, auch wenn ein Zustandsdiagramm ziemlich eingehend studiert worden ist, immer noch Spezialfragen auftauchen, welche durch eine eingehendere Untersuchung zu lösen sind. Besonders lehrreich in dieser Beziehung ist das Eisen-Kohlenstoffdiagramm, um welches man sich bekanntlich ganz besonders bemüht hat.

Man darf aber nicht glauben, daß nur dieses Diagramm so viele Rätsel aufgegeben hat. Auch bei vielen anderen Diagrammen harren noch zahlreiche Spezialfragen ihrer Lösung.

Es ist ganz verständlich, daß Stoffe von der Bedeutung der Kohlenstoffstähle, mit denen die Industrie so vielfach sich zu be-

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **75**, 41 (1912) u. **84**, 323 (1913).

schäftigen Gelegenheit hat, die mannigfachsten Fragen bieten. Wie man an jedem Dinge immer neue Eigentümlichkeiten entdeckt, je häufiger man es beobachtet, so auch hier.

Die Wissenschaft sucht das Allgemeine zu erfassen und darf daher vielen Nebenerscheinungen, solange sie ihr höheres Ziel nicht erreicht hat, nicht nachgehen, während die Praxis, um einen bestimmten Zweck zu erreichen, gewisse störende oder nützende Nebenerscheinungen besonders beherrschen muß.

Es wäre aber verkehrt, wenn die Praxis, weil die wissenschaftlichen Unterlagen noch Lücken aufweisen, sich derselben nicht bedienen wollte. Es ist wohl heutzutage in weitesten Kreisen bekannt, daß wissenschaftliche Unterlagen der Praxis von größtem Nutzen sind, und daß umgekehrt der Wissenschaft aus der Praxis eine Menge von Anregungen zufließen.

1. Eisen–Kohlenstoff.

Entsprechend der großen wirtschaftlichen Bedeutung des kohlenstoffhaltigen Eisens wäre zu erwarten, daß die Geschichte seiner Entstehung ganz besonders sicher bekannt wäre. Das ist aber leider nicht in jeder Hinsicht der Fall.

Osmond[1] und Roberts-Austen[2] verdanken wir die Feststellung der Haupttatsachen, Le Chatelier[3] die Deutung der Vorgänge, die in dem kohlenstoffhaltigen Eisen durch dessen Umwandlungen bedingt werden. Roozeboom[4] hatte seinerzeit alle bekannten Tatsachen durch ein Diagramm darzustellen gesucht, aber nicht zwischen stabilen und instabilen Kristallarten, die in den Eisen-Kohlenstoffstählen auftreten, unterschieden. Die hieraus sich ergebenden Irrtümer wurden durch Heyns[5] und Charpys[6] Feststellungen beseitigt, so daß nunmehr die Grundlagen der Lehre über die Entstehungsgeschichte des kohlenstoffhaltigen Eisens bis zum Kohlenstoffgehalt von etwa 6% festgelegt scheinen.

Für Kohlenstoffeisen mit mehr als 6% C gehen nach den neuesten Untersuchungen von Ruff[7], v. Wittorff[8] und Hane-

---

[1] *Contributions à l'étude des alliages.* Paris 1901, 277.
[2] *Proc. of the Inst. of Mechanical Engineers* 1897 u. 1899.
[3] *Revue gen. des Sciences* 1897, 11.
[4] *Zeitschr. f. physik. Chem.* **34**, 437 (1900).
[5] *Zeitschr. f. Elektrochemie* **10**, 437 (1904).
[6] *Bull. Soc. d'Encourag. de l'Industrie* 1902, 399.
[7] *Metallurgie* **8**, 456 (1911).
[8] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **79**, 1 (1912).

mann[1] die Ansichten noch weit auseinander. Die kohlenstoffreichen Gußeisen mit über 4% C werden von der Industrie überhaupt kaum hergestellt. Sie sollen deshalb hier unberücksichtigt bleiben.

a) Die Kristallisation der Eisen-Kohlenstoffschmelzen.

Aus kohlenstoffreichen Schmelzen können primär zwei verschiedene Stoffe kristallisieren, Graphit und Fe_3C. Aus ein und derselben Schmelze kann bei schneller Abkühlung weißes Gußeisen ohne Graphit unter primärer Bildung von Fe_3C und bei langsamer Abkühlung graues Gußeisen unter primärer Bildung von Graphit erhalten werden. Hieraus ist zu schließen, daß die Zahl der Kristallisationszentren des Fe_3C mit der Unterkühlung sehr viel schneller anwächst, als die des Graphits.

Nicht nur die Geschwindigkeit der Abkühlung, sondern auch der Gehalt an Beimengungen ist auf das Verhältnis der Anzahl der Kristallisationszentren des Fe_3C und des Graphits von großem Einfluß. Mit wachsendem Mangangehalt wächst die Zahl der Fe_3C-Zentren und die Kernzahl des Graphits nimmt ab, während ein wachsender Siliciumgehalt den umgekehrten Einfluß hat.

Ferner hat die Erfahrung gelehrt, daß bei längerem Erhitzen von Fe_3C-haltigem, graphitfreiem Eisen auf 1000° sich Graphit auf Kosten des Fe_3C bildet. Es ist damit erwiesen, daß das Fe_3C instabiler als ein Gemenge von Fe und Graphit ist.

Aus den Schmelzen mit weniger als 4.2% C kristallisieren bei einer mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit eisenreiche Mischkristalle, deren C-Gehalt höchstens 2% betragen kann.

Die Erfahrung an anderen leicht schmelzenden Stoffen hat gelehrt, daß bei schneller Abkühlung sich nicht selten übersättigte Mischkristalle bilden (S. 15). Die Erscheinung, daß Beimengungen bei schneller Kristallisation in recht merklichem Maße in die Kristalle mit eingehen, während sie bei sehr langsamer Kristallisation in der Schmelze verbleiben, wird häufig beobachtet. Man darf wohl annehmen, daß sie sich auch bei der Kristallisation der Eisen-Kohlenstoffschmelzen in der Weise geltend machen wird, daß bei schneller Kristallisation übersättigte und erst bei sehr langsamer Kristallisation die stabilen gesättigten Mischkristalle sich bilden werden.

Diesen Erfahrungen trägt das Diagramm Fig. 122 Rechnung. Dasselbe ist nicht im richtigen Maßstabe der Temperatur gezeichnet,

---

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 84, 1 (1913).

da erstens die Lage der Punkte b, e_1, e_2 und b_1 nicht genau bestimmt ist, und zweitens es der Übersichtlichkeit wegen erwünscht war, die Punkte b und b_1, deren Temperaturen sich wahrscheinlich nur um 15° unterscheiden, etwas weiter auseinander zu rücken. Die Kurve g_1 ist die des Beginns der Kristallisation der stabilen, nicht übersättigten Mischkristalle, g_2 die ihr zugehörige Kurve des Endes der Kristallisation. Der Schnittpunkt der Kurve g_1 mit der Löslichkeitskurve des Graphits b entspricht dem eutektischen Punkt des absolut stabilen Gleichgewichts zwischen der Schmelze b, dem

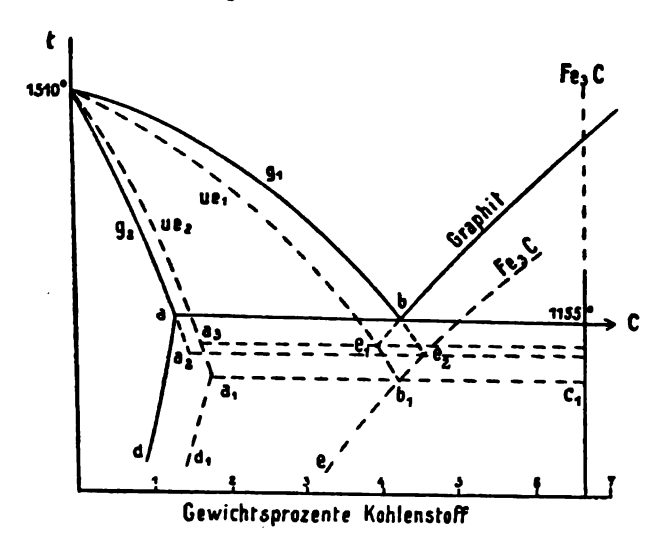


Fig. 122.

Graphit und dem gesättigten Mischkristall a. Die Punkte dieser Linien würde man entweder bei sehr langsamer Abkühlung der Schmelzen oder wohl leichter bei langsamem Erhitzen von Stücken finden, die zur Herstellung des absolut stabilen Zustandes lange Zeit auf fast 1200° erhitzt worden sind.

Bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit kristallisieren aus den Schmelzen bis etwa 4% C übersättigte, instabile Mischkristalle, deren Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation die Kurven ue_1 und ue_2 sind. Für jede Abkühlungsgeschwindigkeit hätte man sich eine andere Kurve des Beginns der Kristallisation zu denken, deren Temperaturen mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit sinken. Die zugehörige Kurve des Endes der Kristallisation, würde sich zu höheren C-Konzentrationen, also

auch zu höheren Temperaturen verschieben. Mit der Schmelze b_1 ist einerseits das Fe_3C, andererseits der übersättigte Mischkristall a_1 im Gleichgewicht nicht absoluter Stabilität. Falls sich keine Graphitkristalle gebildet haben, wird die Kristallisation der Schmelzen mit mehr als 2% durch Spaltung der Schmelze b_1 in a_1 und Fe_3C, dessen Zusammensetzung dem Punkte c_1 entspricht, beendigt. In Wirklichkeit wird aber die Kristallisation der Schmelzen mit mehr als 3% C je nach den Bedingungen des spontanen Eintritts der Kristallisation, der Abkühlungsgeschwindigkeit, dem Mangan- und Siliciumgehalt zu Ende verlaufen, und zwar durch Bildung etwas verschiedener Mischkristalle und Eutektika in verschiedenen Punkten derselben Schmelze bei verschiedenen Temperaturen.

Die vier Kurven des Beginns der Kristallisation, g_1, ue_1 und die Löslichkeitskurven des Graphits und Fe_3C, schneiden sich in den vier Punkten b, b_1, e_1 und e_2. Der Punkt b liegt bei 1155°, der Punkt b_1 bei 1140°. Nach G. Charpy[1] beträgt ihr Unterschied etwa 15°. Wie die Kristallisation zu Ende verläuft, hängt ganz davon ab, welche zwei der möglichen Kristallarten: Graphit und a oder a_3 einerseits, Fe_3C, und a_1 oder a_2 andererseits, sich gleichzeitig aus dem betreffenden Teil der Schmelze bilden. Entsprechend den beiden Kristallarten stellt sich an ihrer Berührungsfläche mit der Schmelze die Temperatur des betreffenden Schnittpunktes der beiden Sättigungskurven her.

Wenn in der gesamten Schmelze mehr als eine Kristallart zu Beginn der Kristallisation und mehr als zwei Kristallarten zum Schluß der Kristallisation entstehen, so wird die Temperatur während der Kristallisation, auch wenn die Schmelze umgerührt wird, lokal eine verschiedene entsprechend den verschiedenen in ihr möglichen Gleichgewichten sein. Der Gesamtvorgang der Kristallisation einer Schmelze, aus der sich gleichzeitig Graphit und Fe_3C ausscheiden, ist unbestimmt; er läßt sich in mehrere bestimmte, gleichzeitig und nebeneinander verlaufende Vorgänge zerlegen.

Bei schneller Abkühlung, beim Gießen eines Eisens mit 3% C in eine eiserne Koquille (Hartguß) besteht an den Stellen größter Abkühlungsgeschwindigkeit die kristallisierte Masse nur aus Fe_3C und dem Mischkristall a_1. Infolge der starken hierbei eintretenden Unterkühlung der Schmelze scheidet sich hier nicht zuerst ein Fe-reicher Mischkristall aus, sondern es kristallisiert, wie aus der Struktur

---

[1] *Compt. rend.* **141**, 948 (1905).

zu schließen ist, zuerst das Fe_3C in langen Kristallfäden, nachdem die Temperatur unter die Verlängerung eb_1 der Löslichkeitskurve des Fe_3C gesunken ist. Darauf schließt die Kristallisation mit der Bildung eines Mischkristalls ab. Bei mittlerer Abkühlungsgeschwindigkeit bildet sich das halbierte Gußeisen, in dem außer Fe_3C und a_1 noch Graphit und a_3 enthalten sind. Hier erst bilden sich in der Nähe der Graphit-Sphärolithe Teile eutektischer Struktur aus. Bei noch langsamerer Abkühlung entsteht hauptsächlich Graphit und a_3 oder a, neben denen nur geringe Mengen von Fe_3C mit seinen Begleitern, den Mischkristallen a_2 bzw. a_1 auftreten.

Für die Koordinaten der Linie ad des stabilen Systems sind von Ruer und Iljin[1] folgende Werte bestimmt worden:

1120°	1.25 % C
1000°	0.99 „
800°	0.75 „

Die Ausscheidung von Graphit aus den in bezug auf Graphit übersättigten Mischkristallen erfolgt leicht, wenn unter 800° in denselben Graphitkerne (Temperkohle) erzeugt worden sind und dann zur Entwicklung derselben höher erhitzt wird.

b) Die Umwandlungen in den kristallisierten Kohlenstoffstählen mit 0—2 % C bei langsamer Kühlung.

Nach Beendigung der Kristallisation bei normaler Kühlung bestehen die Legierungen mit 0 bis etwa 2.0 % C aus homogenen Kristalliten, Mischkristallen, deren Zusammensetzung mit der ihrer Schmelze übereinstimmt. Nach Untersuchungen von Gutowsky[2] enthält der Mischkristall a_1 1.7 % C. In den Legierungen von 2.0—4.2 % C ist der gesättigte Mischkristall a_1 von einem Eutektikum, bestehend aus Fe_3C und a_1, umgeben, doch ist hier, besonders in den C-reicheren Legierungen, immer auch Graphitbildung eingetreten, und daher sind hier auch Kristallite mit weniger als 1.7 % C, die Mischkristalle a_3 und a, vorhanden. Schließlich werden in den Legierungen mit 4.2 bis 6.8 % C, wenn keine Graphitbildung eintritt, die primär gebildeten Kristalle des Fe_3C vom Eutektikum $a_1 + Fe_3C$ umgeben sein. Doch tritt hier erst recht reichliche Graphitbildung ein.

---

[1] *Metallurgie* 8, 97 (1911).

[2] *Metallurgie* 6, 731 (1909).

Im folgenden werden wir uns ausschließlich mit den Legierungen von 0 bis 2.0 % C, die ziemlich schnell gekühlt sind und daher keinen Graphit enthalten, zu beschäftigen haben.

Fast C-freies Eisen zeigt nach seiner vollständigen Kristallisation auf seinen Abkühlungs- und Erhitzungskurven drei Haltepunkte, bei 1410°, 890° und 770°. Es müssen also vier thermisch verschiedene Kristallarten des Eisens, das δ-, γ-, β- und α-Eisen, unterschieden werden. Kristallographisch sind β- und α-Fe nach Osmond[1] nicht zu unterscheiden; beide kristallisieren in Würfeln. Am γ-Eisen treten außerdem auch Oktaederflächen auf.

Die reversible Umwandlung des δ- in γ-Eisen bei 1410° verschwindet schon bei 0.2 % C. Über den Einfluß von C auf die Temperatur dieses Umwandlungspunktes ist sehr wenig bekannt geworden. Auf der Abkühlungskurve eines Eisens mit 0.07 % C ist der Haltepunkt bei 1410° von meinen Mitarbeitern[2] häufig gefunden worden. Seine Zeitdauer ist etwas kleiner als die des Haltepunktes bei 770°. Osmond hatte einen Haltepunkt bei 1300° gefunden, den er der Kristallisation des Eisenoxydes zuschrieb. Wenn durch wachsenden Kohlenstoffgehalt die Gleichgewichtstemperatur zwischen δ- und γ-Eisen nur wenig erniedrigt oder sogar erhöht würde, so würde diese Umwandlung nur in sehr C-armem Eisen bemerkbar sein. Jedenfalls fehlt die Umwandlung von δ- in γ-Fe den Stählen mit mehr als 0.4 % C. Im Diagramm Fig. 123 sind die Kurven des Beginns und des Endes der Umwandlung von δ- in γ-Fe mit steigendem C-Gehalt schwach fallend gezeichnet, so daß sie die Kurven des Endes der Kristallisation der δ- und γ-Mischkristalle über 1300° schneiden. Es soll diese Andeutung nur auf einen möglichen Fall hinweisen.

Sinkt die Temperatur des γ-Eisens unter 890°, so werden etwa 2.9 cal pro 1 g frei, und das Volumen verkleinert sich um 0.001 ccm pro 1 g Fe. Tritt die Umwandlung nach einer Unterkühlung ein, so steigt die Temperatur während der Abkühlung etwas an, um dann, zuerst verzögert, zu fallen; das glühende Eisenstück leuchtet etwas auf (Rekaleszenz). Bei dieser Reaktion ist aus dem γ-Fe das β-Fe entstanden.

Bei 770° verwandelt sich das β-Fe in das bis zu tiefen Temperaturen beständige α-Fe. Eine merkliche Volumenänderung be-

[1] *Contribution à l'étude des alliages.* Paris 1901, 277.

[2] Gontermann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **59**, 378 (1908).

gleitet diese Umwandlung nicht. Auch die frei werdende Wärmemenge ist erheblich geringer als bei der Umwandlung von γ- in β-Fe, sie wird auf 1 cal pro 1 g geschätzt. Es tritt aber bei dieser Umwandlung eine neue Eigenschaft auf, die dem β-Fe fast vollkommen und dem γ-Fe ganz fehlt und die dem α-Fe besonders eigentümlich ist, nämlich eine hohe Magnetisierbarkeit, der Ferromagnetismus. Der Verlust und die Wiederkehr ferromagnetischer Eigenschaften sind für die reversible Umwandlung von β- in α-Fe höchst charakteristisch.

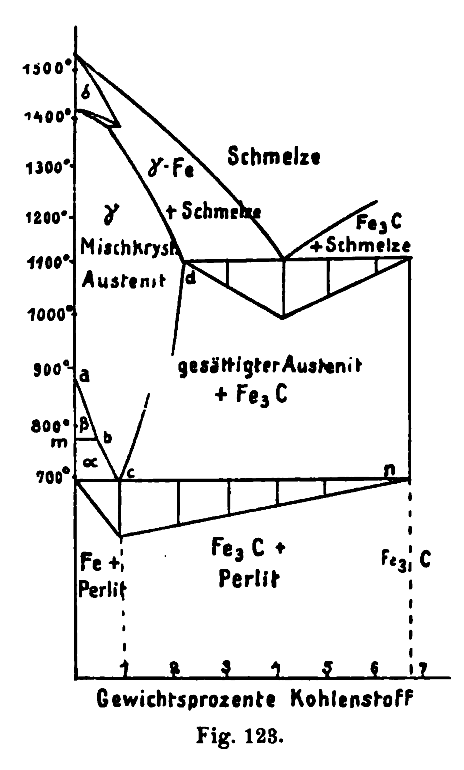


Fig. 123.

Der Einfluß des C-Gehaltes auf die Gleichgewichtstemperaturen des β- und α-Fe mit den Mischkristallen des γ-Fe ist in Fig. 123 dargestellt. Dieser Darstellung liegt die Annahme zugrunde, daß sich aus den γ-Mischkristallen reines[1] β- bzw. α-Fe ausscheidet.

Das Feld der γ-Mischkristalle ist nach tieferen Temperaturen hin von den Linien ab und bc begrenzt, auf denen γ-Mischkristalle mit β- bzw. α-Fe im Gleichgewicht sind. Wir wollen nun die Umwandlungen der γ-Mischkristalle bei ihrer langsamen Abkühlung verfolgen, indem wir die Annahme machen, daß instabile Kristallarten sich bei genügend langsamer Kühlung nicht bilden. Bei sehr schneller Kühlung bildet sich aus den γ-Mischkristallen (Austenit) eine instabile Form, der Martensit. Wenn die Kernzahl des Martensites in den γ-Mischkristallen bei den Temperaturen der hier in Frage kommenden Gleichgewichte im Vergleich zu der des β- bzw. α-Fe sehr gering ist, so wird die folgende Beschreibung der Wirk-

[1] Nach C. Benedicks (*Recherches physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbone*, Upsala 1904) bildet sich in Wirklichkeit ein sehr C-armes α- bzw. β-Fe. Über die diesem Umstande entsprechenden Abänderungen im Diagramm ist in der Arbeit von Benedicks nachzulesen.

lichkeit sehr nahe kommen. Wenn das aber nicht der Fall sein sollte, so würden die eventuell entstandenen Martensitkerne sich bei langsamer Kühlung im wesentlichen wie die γ-Mischkristalle verhalten, und das Bild, das wir uns von den Vorgängen bei der Umwandlung der γ-Mischkristalle machen wollen, um die Struktur der Stähle nach langsamer Kühlung zu verstehen, würde doch noch der Wirklichkeit nahezu entsprechen.

Kühlt man einen γ-Mischkristall mit weniger als $0.4\,^0/_0$ C ab, so bilden sich nach Überschreiten der Linie *ab* in einzelnen Punkten des Mischkristalls Kerne von β-Fe, welche wachsen und dabei den C im γ-Fe vor sich her schieben, da der C in dem β-Fe nur sehr wenig löslich ist. Wird die Temperatur des Punktes *b* erreicht, so wandelt sich das gebildete β-Fe in das magnetisierbare α-Fe um, worauf die Horizontale *mb* deutet.

Das γ-Fe hat sich nun so weit an C angereichert, daß sich in ihm Kerne von α-Fe bilden könnten. Da der Prozeß der Kernbildung aber durch die neuen Gleichgewichtsbedingungen nicht direkt beeinflußt wird, so ist es sehr wahrscheinlich, daß sich auch bei weiterwachsendem C-Gehalt in den γ-Mischkristallen nicht Kerne des α-Fe, sondern solche des β-Fe bilden, die sich aber bald in α-Fe umwandeln werden.

Nachdem schließlich der C-Gehalt des Restes der γ-Mischkristalle bis zum Punkt *c* auf $0.9\,^0/_0$ C gewachsen ist, ist der Mischkristall nicht nur an β- bzw. α-Fe gesättigt, sondern noch an einem zweiten Körper, dessen Löslichkeitskurve die von *c* aus in Richtung nach *d* verlaufende Linie ist. Bei weiterer Wärmeentziehung zerfällt der Mischkristall *c* in β-Fe und diesen Körper, worauf sich das β-Fe in α-Fe umwandelt. Das durch Spaltung des doppelt gesättigten Mischkristalls *c* entstehende Strukturelement, der Perlit, erscheint auf den mit alkoholischer Pikrinsäurelösung geätzten Schliffen aus Lamellen eines weichen Körpers, α-Fe, und eines harten, des Perlit-Cementites, aufgebaut. Dieser Deutung der Umwandlungen entspricht auch das Auftreten und Verschwinden der ferromagnetischen Magnetisierbarkeit. Die Temperaturen des Verlustes beim Erhitzen und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen liegen nach M. Levin auf der Linie *mbcn*, was der obigen Beschreibung der Vorgänge bei langsamen Temperaturänderungen ganz entspricht.

Entsprechend diesen Veränderungen, verursacht durch die beschriebenen Umwandlungen, bestehen von 700° bis zu gewöhnlichen

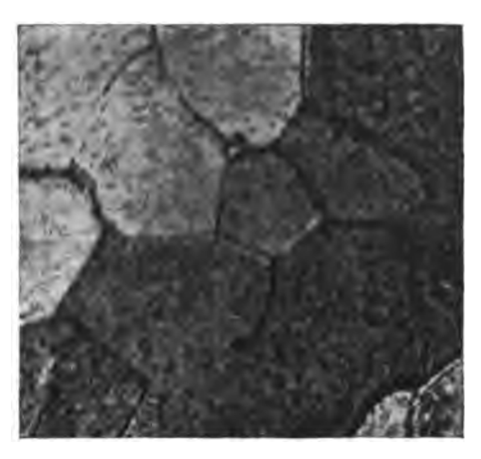


Fig. 124.
Eisen mit 0.14 % C. Vergrößerung 1000 fach. Mit Jodtinktur geätzt. Contributions S. 303. Die Kristallite des Fe sind je nach der Orientierung des Schliffschnittes sehr ungleich vom Ätzmittel angegriffen. Die dunkleren Flecke sind Perlit, der in allen Kristalliten in derselben Menge vorkommt.

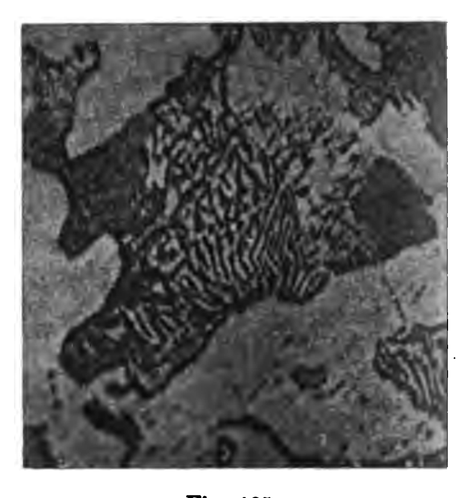


Fig. 125.
Eisen mit 0.4 % C. Vergrößerung 1000 fach. Contributions S. 308.
Die hellen Teile sind Ferrit (Fe), die dunklen Perlit, der zum Teil gröber mit deutlich lamellarer oder körniger Struktur entwickelt ist, zum Teil aber sehr feinkörnig ist.



Fig. 126.
Eisen mit 0.9 % C. Vergrößerung 1000 fach. Contributions S. 288.
Das ganze Eisen besteht aus Perlit, abwechselnd harten Lamellen von Fe_3C und weichen von Fe.



Fig. 127.
Eisen mit 1.75 % C. Vergrößerung 1000 fach. Contributions S. 288.
Die Hauptmasse ist Perlit, rechts verläuft ein Band von Cementit.

Temperaturen die Stähle mit 0 bis 0.9 % C aus Fe-Kristalliten (Ferrit), umgeben von Perlit, dessen Menge mit wachsendem C-Gehalt zunimmt (Fig. 124 u. 125), bis der Stahl mit 0.9 % C ausschließlich aus Perlit besteht (Fig. 126). In den Stählen mit 0.9 bis 2.0/% C ist der primär aus dem γ-Mischkristall gebildete Cementit (Fe_3C) von Perlit umgeben, dessen Menge mit wachsendem C abnimmt (Fig. 127). In den Gußeisen mit 2 bis 4.2 % C sind die aus der Schmelze primär gebildeten γ-Mischkristalle in Cementit und Perlit zerfallen und umgeben von



Fig. 128.
Weißes Gußeisen mit ca. 3 % C. Vergr. 500 fach. Mit alkoholischer Pikrinsäure geätzt. Guillet: Trempe, Recuit, Revenue Taf. 4, Fig. 14. Die hellen Teile sind Cementit, die dunklen Perlit. Die größeren dunklen Teile sind primär aus der Schmelze entstanden und von Cementit und dem grobmaschigen Eutektikum aus Cementit und Perlit umgeben.



Fig. 129.
Eisen mit 4.626 % C. Vergr. 200 fach. Gutowsky, Metallurgie 6, 787, Fig. 267 (1909).
Primärer Cementit.



Fig 130.
Graues Gußeisen. Vergr 200 fach. Mit Pikrinsäure geätzt. Guillet, l c. Phot. 11.
Graphit, Perlit, Cementit (weiß).

einem Eutektikum aus Cementit und ursprünglichen γ-Mischkristallen, das sich aus der Schmelze gebildet hat. Die γ-Mischkristalle dieses Eutektikums sind ihrerseits wieder in Cementit und Perlit zerfallen (Fig. 128). Schließlich findet sich in dem schnell gekühlten weißen Gußeisen mit mehr als 4.2 % C primär aus der Schmelze gebildeter Cementit, umgeben vom Eutektikum des ursprünglichen γ-Mischkristalls und des Cementits (Fig. 129), und im langsam gekühlten grauen Gußeisen ist ein Teil des primär aus der Schmelze gebildeten Cementits durch Graphit ersetzt (Fig. 130).

Man hat bisher den Perlit-Cementit für identisch mit dem aus den C-Fe-Schmelzen gebildeten Fe_3C, welches ebenfalls Cementit genannt wird, gehalten. Nun haben M. Levin und A. Meuthen[1] festgestellt, daß der Wärmeinhalt der Stähle mit 0 bis 6.6 % C zwischen 700° und 660° in Abhängigkeit vom C-Gehalt nicht durch eine Gerade dargestellt werden kann, sondern daß zwei Gerade, deren Schnittpunkt bei 0.95 % C liegt, die Abhängigkeit des Wärmeinhaltes vom C-Gehalt darstellen. Wäre der Perlit-Cementit mit dem aus den Schmelzen gebildeten Cementit identisch, so müßte der Wärmeinhalt der Stähle zwischen den Zusammensetzungen Fe und Fe_3C linear vom C-Gehalt abhängen; da das aber nicht der Fall ist und die Differenz des gefundenen und des nach der linearen Abhängigkeit berechneten Wärmeinhaltes gerade bei der Zusammensetzung des Perlits am größten ist, so muß der Perlit-Cementit einen etwas größeren Wärmeinhalt als der aus der Schmelze gebildete Cementit besitzen.

Roozeboom hatte, ausgehend von der Ansicht, daß der Perlit-Cementit mit dem aus der Schmelze gebildeten identisch sei, durch die Punkte *d* und *c* (Fig. 123) die Sättigungslinie der γ-Mischkristalle an Cementit gelegt. Da die Menge des Cementits, die sich bei der Abkühlung des gesättigten Mischkristalles *d* von 1100° auf 700° ausscheiden könnte, höchstens etwa $^1/_7$ seiner Gesamtmenge betragen kann und die entsprechende Wärme sich während der Abkühlung auf ein Intervall von 400° verteilen würde, so wäre nicht zu erwarten, daß auf den Abkühlungskurven beim Überschreiten der Linie *dc* Knicke auftreten. In der Tat sind auch diese Knicke nicht gefunden worden.

Da wir es nun aber mit zwei Cementitarten zu tun haben, so

[1] *Ferrum* 10, 1 (1912).

müssen auch zwei Sättigungslinien der γ-Mischkristalle mit diesen beiden Cementitarten existieren. Die Sättigungslinie des aus der Schmelze gebildeten Cementites muß natürlich ihren Ursprung im Punkte *d* haben und wird wahrscheinlich recht steil verlaufen. Wenn der Perlit-Cementit und der aus den Schmelzen gebildete Cementit dieselbe Zusammensetzung haben, so ist es sehr wahrscheinlich, daß der Perlit-Cementit die stabilere Form ist, da sich bei seiner Bildung mehr Wärme entwickelt. Dann würde der Perlit-Cementit die weniger lösliche Form sein, und seine Gleichgewichtskurve mit den γ-Mischkristallen müßte bei kleineren C-Gehalten als die der anderen Cementitform verlaufen.

Ob aber bei der Abkühlung der γ-Mischkristalle mit mehr als 0.95 % C die Bildung von Perlit-Cementit wirklich in den γ-Mischkristallen beim Überschreiten der betreffenden Gleichgewichtskurve eintritt, ist eine andere Frage. Es wäre auch möglich, daß auch in den γ-Mischkristallen mit 0.95 bis 1.7 % C die Umwandlung der übersättigten γ-Mischkristalle erst mit der Bildung der Kerne des β- bzw. α-Fe einsetzt, und daß durch diesen Prozeß die Übersättigung der γ-Mischkristalle ausgelöst wird. Bei der Entscheidung dieser Frage darf man aber nicht vergessen, daß der Vorgang der Kristallisation in den betreffenden Schmelzen ein nicht ganz bestimmter ist, wie wir gesehen haben.

c) Die Wirkung schneller Kühlung. Das Härten und Anlassen.

Die Deutung der Vorgänge beim Abschrecken der γ-Mischkristalle hat auf die Änderung einer Eigenschaft, der Magnetisierbarkeit, besonderes Gewicht zu legen. Wir haben gesehen, daß die Magnetisierbarkeit sich bei Änderungen des Aggregatzustandes diskontinuierlich ändert, und daß sie sonst im allgemeinen nicht sehr erheblich von der Temperatur abhängt, sogar häufig von derselben unabhängig ist (S. 45).

Wir haben also allen Grund, zu erwarten, daß, wenn beim Abschrecken von γ-Fe oder β-Fe, deren magnetische Permeabilitäten sehr gering sind, die Umwandlung in das ferromagnetische α-Fe nicht eintritt, man das Eisen im nicht ferromagnetischen Zustande erhalten wird. Versuche in dieser Richtung haben aber gelehrt, daß man durch noch so schnelle Abkühlung der reinen Metalle, Fe oder Ni, die Umwandlung in die magnetisierbaren α-Formen nicht überspringen kann. Schlägt man auf einem Ag-Draht in dünner

Schicht 2—3 mg Ni oder Fe galvanisch nieder, erhitzt im Vakuum den Draht über die Temperatur der Umwandlungspunkte des Fe und Ni und taucht dann den glühenden Draht, ohne den Heizstrom zu unterbrechen, in eine größere Menge kalten Quecksilbers, so wirken nach der Abschreckung die mit Fe oder Ni bekleideten Drähte ebenso stark auf die Magnetnadel wie vor dem Abschrecken. Wenn das Fe aber eine hinreichende Menge von C oder anderen Beimengungen enthält, so ändert sich beim Abschrecken seine Struktur, auch seine Härte wächst, aber merkwürdigerweise ist es ferromagnetisch.

Schreckt man ein Stückchen Stahl mit einem C-Gehalt unter 1.0 %, das durch Erhitzen auf eine Temperatur des γ-Feldes ge-

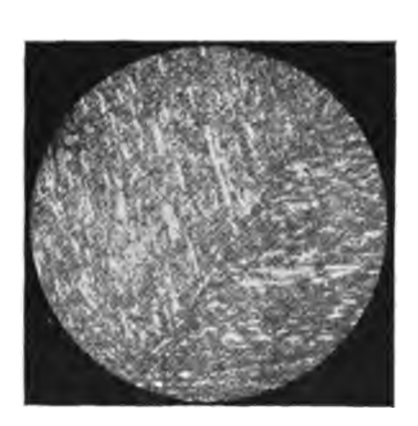


Fig. 131.
Eisen mit 0.45 % C, abgeschreckt von 1225°. Vergr. 600fach. Contributions S. 312, Fig. 32.
Martensit.



Fig. 132.
Eisen mit 1.762 % C, abgeschreckt von 1120°. Vergr. 200fach. Gutowsky, Metallurgie 6, 737, Fig. 629 (1909).
Austenit mit eingesprengtem Martensit.

bracht worden ist, ab, so wird seine Struktur homogen, es bilden sich die Lamellen des auf dem Schliff nadelförmig aussehenden Martensites (Fig. 131). Man könnte der Meinung sein, daß der Martensit der unterkühlte γ-Mischkristall ist. Dagegen spricht aber die Magnetisierbarkeit des Martensites. Den γ-Mischkristall kann man im unterkühlten Zustande nur beim Abschrecken noch C-reicherer γ-Mischkristalle erhalten. Er bildet auf den Schliffen solcher Stähle glatte Flächen mit eingesprengtem Martensit. Um durch Abschrecken einen ganz unmagnetisierbaren Stahl zu erhalten, muß man nach

Maurer[1] im flüssigen C-Stahl 3 bis 4 % Mn auflösen. Schreckt man einen solchen Mn-C-Stahl ab, so erhält man einen unmagnetisierbaren Körper, dessen Struktur sich von der des abgeschreckten Mn-freien C-Stahles wesentlich unterscheidet. Die dem unmagnetisierbaren Mn-C-Stahl eigentümliche Struktur wird als austenitisch bezeichnet. Eine ähnliche Struktur wird auch bei Nickelstählen, deren Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit unter 0° liegt, beobachtet, und in abgeschreckten Stählen mit mehr als 1 % C finden sich Partien von Austenit, der an seinen glatten Flächen und Zwillingsbildungen kenntlich ist (Fig. 132). Man ist also durchaus berechtigt, mit Le Chatelier[2] den Austenit als γ-Eisen anzusprechen.

Der Martensit ist offenbar eine instabile Form der Gruppe des magnetisierbaren α-Fe, die sich in den C-Stählen ohne größere Mengen anderer Beimengungen beim Überschreiten der Grenzen des γ-Mischkristallfeldes bildet, bevor die Bildung von α-Fe oder des Perlites eingetreten ist. Das typische Aussehen des Martensites findet sich nur auf Schliffen, deren Korn sich durch hohes Erhitzen erheblich vergrößert hat. In einem Stahl, der nur kurze Zeit und nur wenig über die Temperatur des Verlustes seiner Magnetisierbarkeit erhitzt worden ist, hat der Martensit nach Hanemann[3] nicht das typische Aussehen der Fig. 131, sondern das der Fig. 133, in welcher die Grundmasse Martensit und die unregelmäßigen Fetzen Perlit sind. Dieser aus kleineren Körnern des γ-Mischkristalls entstandene und daher weniger deutlich in seinem nadelförmigen Gefüge ausgebildete Martensit wird auch als Hardenit bezeichnet.

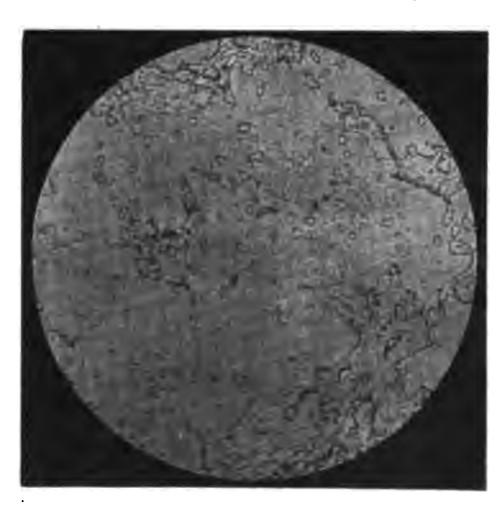


Fig. 133.
Eisen mit 0.9 % C, 10 Min. 5° über die Umwandlungstemperatur von Perlit in γ-Mischkristalle erhitzt und darauf abgeschreckt. Geätzt mit alkoholischer Salzsäure. Vergr. 1000fach. Nach Hanemann[3], Taf. 34, Fig. 23.

---

[1] *Metallurgie* 6, 33 (1909). [2] *Revue de Metallurgie* 1904, 223.
[3] *Stahl u. Eisen* 1912, Nr. 34.

Schreckt man Stähle mit 0.5 bis 1.0% C von Temperaturen des γ-Feldes in Wasser ab, so besteht ihre Rinde aus Martensit und ihr Kern, wenn das Stück nicht zu klein war, aus einer anderen Kristallart, die Heyn[1] als Osmondit bezeichnet. Fig. 134 gibt nach Hanemann die Struktur der Übergangszone eines in Wasser abgeschreckten Stahles mit 0.5 % C wieder. Die sphärolithähnlichen Gebilde sind Osmondit und die Grundmasse nadelförmiger Struktur ist Martensit. Hanemann[2] spricht diese Sphärolithe als Gemenge von α-Fe und Cementit in submikroskopischer Verteilung an.

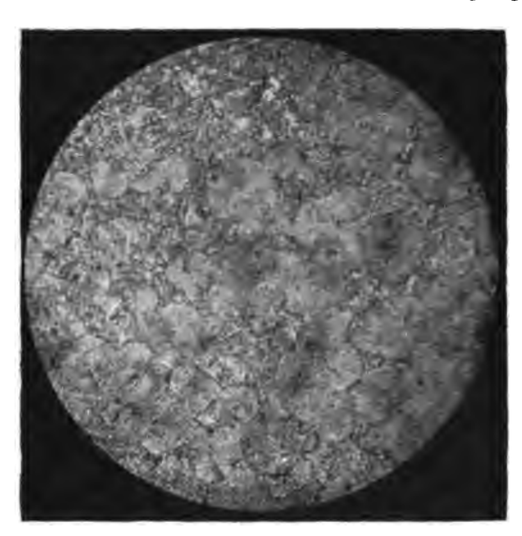


Fig. 134.
Eisen mit 0.5% C, abgeschreckt. Übergangsstelle vom Rande zum Kern. Osmonditkugeln umgeben von Martensit. Geätzt mit alkoholischer Salpetersäure. Vergr. 110fach. Nach Hanemann[2], Taf. 33, Fig. 8.

Man könnte die Sphärolithe als eine besondere instabile Form der Gruppe des α-Fe ansprechen, wenn dieselben ferromagnetisch sind. In den γ-Mischkristallen bilden sich nach ihrer Unterkühlung sowohl Martensit als auch Osmondit, und zwar ist die Kernzahl des Martensites bei stärkerer Unterkühlung größer, als die des Osmondites, und die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit des Martensites größer, als die des Osmondites. Bei beiden Umwandlungen scheint eine merkliche Änderung des C-Gehalts an den betreffenden Umwandlungsgrenzen nicht stattzufinden. Es würde also den beiden instabilen Formen der Gruppe des magnetisierbaren α-Fe ein nicht unerhebliches Lösungsvermögen für Kohlenstoff oder Fe_3C zukommen.

Auf Grund der Struktur der abgeschreckten Stähle kann natürlich die Frage nicht entschieden werden, ob sich bei langsamerer Abkühlung, bevor der Entmischungsvorgang in α-Fe und Perlit eintritt, nicht ebenfalls die beiden instabilen α-Formen (Osmondit und

[1] *Stahl u. Eisen* 1906, 778.
[2] *Stahl u. Eisen* 1912, Nr. 34.

Martensit) oder eine derselben bilden. Die Kernzahl von Martensit und Osmondit hängt in hohem Maße von der Unterkühlung und dem Gehalte an Beimengungen ab. Die Entscheidung hierüber kann auf Grund von Aküblungskurven getroffen werden. Die Haltepunkte bei 690°, welche durch die Perlitbildung verursacht werden, und die in den Stählen von 0.4 bis 3.5% C gut ausgebildet auftreten, lassen deutlich zwei voneinander unterschiedene Reaktionen erkennen. Diese Haltepunkte sind durch je einen Knick *a* (Fig. 135) ausgezeichnet. Nachdem etwa zwei Drittel der gesamten Umwandlungswärme frei geworden sind, setzt ein zweiter Vorgang unter weiterer Wärmeentwicklung ein, der den Knick *a* verursacht. Die Umwandlungswärme von γ- in α-Fe beträgt etwa 3 cal pro 1 g Fe; es ist anzunehmen, daß sie größer sein wird als die Entmischungswärme von α-Fe und Cementit. Dementsprechend wären die Knicke *a* in den Haltepunkten dahin zu deuten, daß man den ersten Teil des Haltepunktes der Umwandlung des γ-Mischkristalls mit 0.9% C in die Sphärolithe des Osmondits, neben der sich die in Martensit vollzieht, und den zweiten Teil desselben der Entmischung dieser beiden instabilen α-Formen in α-Fe und Perlit-Cementit zuschreibt.

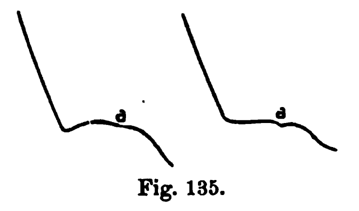


Fig. 135.

Der Perlitbildung geht also in der Regel die Bildung einer instabilen Zwischenphase voraus, dagegen ist eine solche bei der Ausscheidung von β- oder α-Fe in dem C-haltigen γ-Mischkristalle nicht zu beobachten. Die Knicke auf den Abkühlungskurven zu Beginn der Umwandlung in den Stählen mit 0 bis 0.5% C zeigen nicht zwei getrennte Wärmeeffekte.

Mit abnehmendem C-Gehalt, etwa bei 0.2 bis 0.3% C, verlieren die Stähle das Härtungsvermögen, das auch dem reinen Fe fehlt; offenbar ist also hier das spontane Bildungsvermögen von β- in γ- und das von α- in β-Fe groß, und die linearen Umwandlungsgeschwindigkeiten durch den geringen Gehalt an C so wenig behindert, daß beim Abschrecken ein Überspringen der Umwandlung von γ- in β- oder α-Fe nicht mehr möglich ist. Mit abnehmender Temperatur und zunehmendem C-Gehalt nimmt die Zahl der Kerne des β- bzw. α-Fe in den γ-Mischkristallen stark ab und die Zahl der Kerne des Osmondits (α'-Fe) und des Martensits (α''-Fe) stark zu.

Beim Abschrecken der Stähle von 0.9 bis 2% tritt an den



Fig. 136.
Eisen mit 1.79 % C. Geätzt mit alkoholischer Salpetersäure. Vergr. 720fach. Nach Hanemann, l. c. Taf. 34, Fig. 15. Austenit als Grundmasse. Cementitnadeln von Martensit umgeben.



Fig. 137.
Martensit mit 1.5 % C, abgeschreckt von 1000°, darauf auf 650° erhitzt. Geätzt mit Natriumpikratlösung. Nach Hanemann, l. c. Taf. 38, Fig. 10.



Fig. 138.
Austenit mit einzelnen langen Martensitnadeln, auf 260° erhitzt. An den Martensitnadeln beginnt die Ausscheidung von Cementit. Geätzt mit alkoholischer Salpetersäure. Vergr. 420fach. Nach Hanemann, l. c. Taf. 38, Fig. 30.

Cementitnadeln die Bildung von Martensit ein, während die Grundmasse aus γ-Mischkristallen (Austenit) besteht (Fig. 136). An der Grenze zwischen Austenit und den Cementitnadeln ist also das spontane Bildungsvermögen des Martensites sehr erheblich größer, als im Austenit selbst. Diese Erscheinung ist recht verbreitet. An der Grenze eines Kristalls und seiner tief unterkühlten Schmelze entstehen häufig instabile Formen (S. 19).

Läßt man Martensit und Austenit durch langsame Steigerung ihrer Temperatur an, so nähern sie sich in ihren Eigenschaften und ihrem Aufbau den langsam gekühlten, stabilen

Stählen. Es scheidet sich aus ihnen der Cementit langsam und zwar besonders aus dem Martensit in unzähligen kleinen Nädelchen aus, wodurch die Härte abnimmt und das Volumen zunimmt. Da Martensit und Austenit ganz verschiedene Kristallarten sind, so muß dieser Prozeß in ihnen auch verschieden verlaufen. Nach Le Chatelier, Heyn und Hanemann trifft das auch zu. Im Martensit beginnt die Spaltung in Cementit und α-Fe bei tieferer Temperatur und wird erst bei höherer Temperatur als im Austenit vollständig. Fig. 137 zeigt einen angelassenen Martensit, in dem die Spaltung zu Ende verlaufen ist. Die zahllosen schwarzen Pünktchen sind Cementit, die, im α-Fe eingebettet, noch die Konturen der ursprünglichen Martensitnadeln erkennen lassen. Die Unterschiede in der Punktdichte sind wohl auf verschiedene Punktdichten in verschiedenen Richtungen der Martensitnadeln zurückzuführen. Fig. 138 gibt den Beginn der Enthärtung im Austenit wieder. Die Cementitbildung beginnt hier wieder an der Grenze je zweier Kristallarten, und zwar besonders an der Grenze des Austenites mit dem Martensit.

Eine Übersicht über den Polymorphismus des Eisens gibt folgende Tabelle:

Tabelle 30.

Die Formen des Eisens: instabile	Die Formen des Eisens: stabile	Umwandlungspunkte	Umwandlungswärme pro 1 g	Volumenänderungen pro 1 g	Magnetisierbarkeit
	flüssig				
	⅄	1510°	—	> 0	
	δ				unmagnetisierbar
	⅄	1410°	0.5? cal.	?	
Austenit[1]	γ				„
unmagnetisierbar	⅄	890°	2.9 „	− 0.001 ccm	
	β				außerordentlich schwach
α'-Osmondit ferromagnetisch }	⅄	770°	1? „	0.0000 „	
α''-Martensit ferromagnetisch }	α				stark ferromagnetisch

d) Die Umwandlung des Austenites in Martensit durch Abkühlen in flüssiger Luft.

Kühlt man Austenit in flüssiger Luft ab, so nimmt er nach Osmond die Struktur des Martensites an. Es müßte also reiner, unmagnetisierbarer Austenit durch diese Abkühlung magnetisierbar werden. Die Gleichgewichtstemperatur des Austenites mit Martensit von derselben Zusammensetzung müßte etwas unterhalb der Gleichgewichtstemperatur des Austenites mit dem Perlit, also etwas unter

[1] Unterkühltes γ-Fe.

690^0, liegen. Oberhalb dieser Temperatur ist der Austenit stabiler als der Martensit, bei tieferen Temperaturen ist der Martensit stabiler als der Austenit. Die Umwandlung des Austenites in den Martensit tritt aber erst bei auffallend tiefer Temperatur ein, offenbar weil erst bei sehr tiefen Temperaturen die Zahl der Umwandlungszentren eine merkliche wird. Das merkwürdige an dieser Erscheinung, die eine nähere Untersuchung verdiente, ist die große Umwandlungsfähigkeit in einem so harten und festen Material, wie es der Austenit ist, bei so überraschend tiefer Temperatur.

e) Der Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens.

Aus der Volumenänderung Δv und der Umwandlungswärme r_p eines reversiblen vollständigen Gleichgewichtes kann die Richtung der Gleichgewichtskurve $\frac{dT}{dp}$ berechnet werden: $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{r_p}$. Für die Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen der folgenden Eisenformen ergeben sich die Werte:

$\frac{dT}{dp}$ für die Umwandlung von γ- in β-Fe -0.009^0 für 1 kg pro 1 qcm

und

$\frac{dT}{dp}$ „ „ „ „ β- in α-Fe 0.0000^0 „ 1 „ „ 1 „

Durch wachsenden Druck wird die Umwandlungstemperatur des γ- in β-Fe zu tieferen Temperaturen verschoben und die des β- in α-Fe nicht merklich geändert, weil die Volumenänderung dieser Umwandlung verschwindend klein ist.

In Fig. 139 sind diese beiden Umwandlungslinien angedeutet; sie würden sich im Punkt A, bei 12000 kg pro 1 qcm, schneiden. In diesen Punkt müßte eine dritte Umwandlungskurve treffen, auf der γ- und α-Fe miteinander im Gleichgewichte sind. Es würde also bei Drucken über 12000 kg das γ-Fe sich direkt in das α-Fe umwandeln.

Auch der Druckeinfluß auf die Umwandlung des doppelt gesättigten γ-Mischkristalls mit $0.9\,^0/_0$ C in Perlit bei 690^0 kann, da dieses Gleichgewicht ein vollständiges ist, nach obiger Formel berechnet werden. Aus Charpys Angaben ergibt sich für diese Umwandlung Δv zu -0.00048, und r_p läßt sich auf 2 cal pro 1 g Fe schätzen, woraus sich ein $\frac{dT}{dp}$-Wert von -0.0054^0 pro 1 kg ergibt. Diesem $\frac{dT}{dp}$-Wert entspricht in Fig. 139 die Gerade ef.

In der Fig. 139 ist außerdem noch der Einfluß des C-Gehalts auf die betreffenden Gleichgewichte angedeutet. Denkt man sich

diesen Teil der Figur um die t-Achse um 90° gedreht, so stellt der Raum des β-Fe im Druck-Temperatur-Konzentrationsraum ein Tetraeder dar. Die Wirkung des Druckes auf die Gleichgewichtstemperaturen ist in mancher Beziehung der des C-Gehalts analog. Roberts-Austen[1] hat die Abkühlungskurven eines Stahlblocks mit 0.9 % C unter dem Druck von 1 und 4700 kg pro 1 qcm bestimmt, und den Haltepunkt unter 1 kg Druck bei 690°, dagegen unter 4700 kg bei 560°, Punkt 0, Fig. 139, gefunden. Die Zeitdauer dieses Haltepunktes war erheblich kleiner als die des Haltepunktes unter 1 kg Druck. Die Erniedrigung des Umwandlungspunktes ist also etwa fünfmal größer gefunden worden, als dem geraden Verlauf der berechneten Umwandlungslinie entsprechen würde.

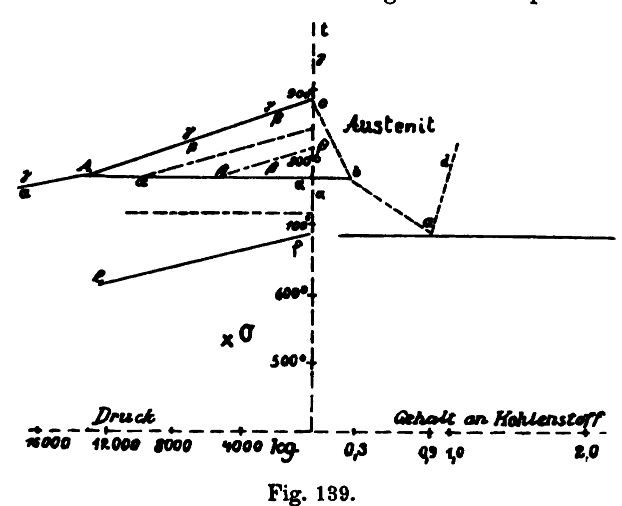


Fig. 139.

Das kann daher kommen, daß die Umwandlungslinie sich stark zur Druckachse krümmt, weil mit steigendem Druck Δv wächst und r_p abnimmt; es kann aber diese Abweichung auch daher rühren, daß der Punkt 0 auf einer anderen Gleichgewichtskurve, der des γ-Mischkristalls und einer dichteren, nur bei höheren Drucken stabilen Eisenform, liegt. In letzterem Falle hätte sich allerdings noch ein zweiter Umwandlungspunkt bemerkbar machen müssen. Welche der beiden Möglichkeiten auch zutrifft, die weitere Verfolgung dieser Frage wäre jedenfalls von Interesse, da sie entweder zur Herstellung eines dichteren Eisens oder auf einen neuen Weg der Härtung des Eisens führen könnte.

[1] *Inst. of Mechanical Engineers* 1893.

Bekanntlich hat die neuere Seismik die alte Vermutung, daß der Erdkern wahrscheinlich sehr eisenreich ist, dahin bestätigt, daß man aus Laufzeiten der Erdbebenstöße auf eine starke Dichtezunahme in der Tiefe von etwa 2500 km (Wiechert) schließen konnte. In dieser Tiefe müßte reines Eisen sich in einem der unmagnetisierbaren Zustände befinden. Da in einer Tiefe von 64 km wahrscheinlich eine Temperatur von 600° bei 16000 kg Druck pro 1 qcm herrscht, so müßte auch reines Fe in größeren Tiefen als 64 km unmagnetisierbar sein, was erst recht für Ni-, Mn-, Si- und C-haltiges Fe gelten würde.

2. Eisen—Silicium.

Wie aus dem Zustandsdiagramm[1] Fig. 140 zu ersehen ist, bildet Eisen mit Silicium eine Reihe von Mischkristallen mit 0 bis etwa

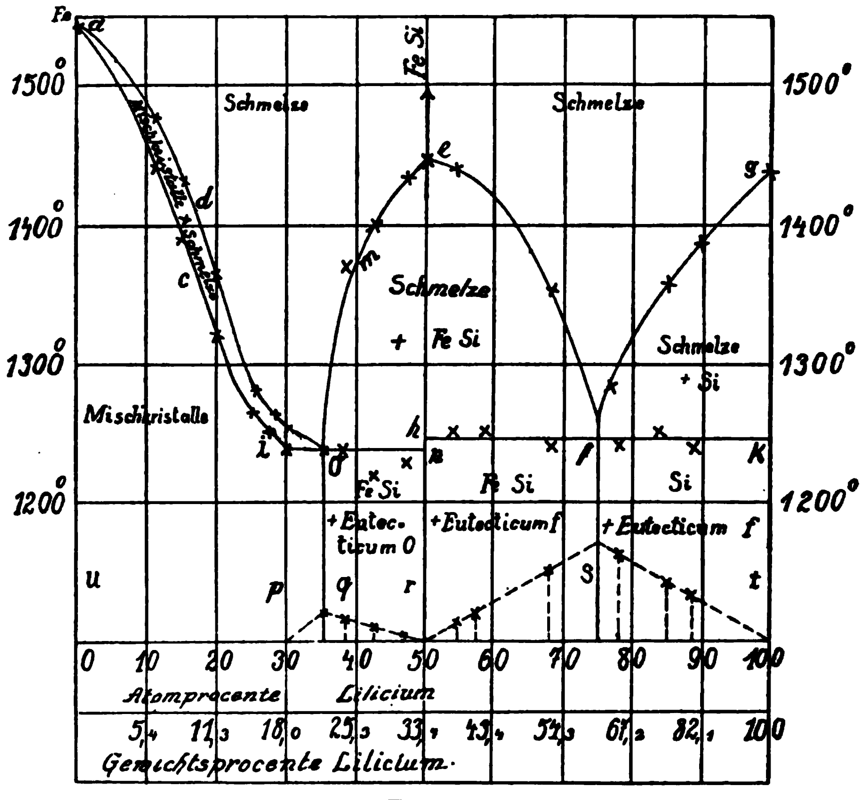


Fig. 140.

[1] Guertler. u Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 47, 163 (1905).

19 Gewichtsprozent Si. Die Existenz dieser Mischkristallreihe folgt sowohl aus thermischen Beobachtungen als auch aus der mikroskopischen Struktur. Auf den Abkühlungskurven jener Fe–Si-Schmelzen finden sich Kristallisationsintervalle, und die kristallisierten Konglomerate bestehen aus Kristalliten, die in sich und unter sich homogen sind. Die Reihe der Mischkristalle erstreckt sich bis nahe zu der Zusammensetzung Fe_2Si. Man darf aber nicht behaupten, daß der gesättigte Mischkristall *i* wirklich die Zusammensetzung Fe_2Si hat. Zur Entscheidung hierüber wären eine Reihe von Legierungen in der Nähe der Zusammensetzung Fe_2Si in Quarzrohren herzustellen und mikroskopisch zu untersuchen. Die Legierung mit 31.2 Atomproz. Si (Fig. 141) besteht zum größten Teil aus homogenen Kristalliten, zwischen denen sich Säume des Eutektikums 0 finden. Wenn diese Säume bei längerem Erhitzen der Legierung auf

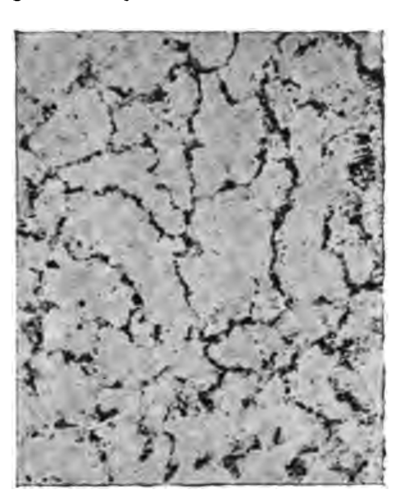


Fig. 141.
68.8 Atomproz. Fe + 31,2 Atomproz. Si.
40fache Vergr.

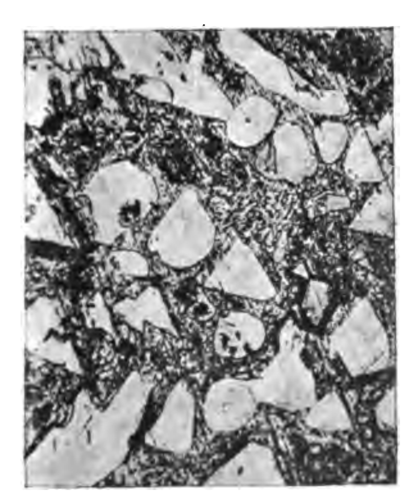


Fig. 142.
61.4 Atomproz. Fe + 38.6 Atomproz. Si.
100fache Vergr.



Fig. 143.
57,6 Atomproz. Fe + 42.4 Atomproz. Si.
80fache Vergr.

1200° nicht verschwinden sollten, so würde der gesättigte Mischkristall *i* weniger als 31.2 Atomproz. Si enthalten. Wenn dieselben verschwinden würden, so könnte er Si-reicher sein. Die Legierung mit 34.7 Atomproz. Si zeigt eine sehr feinkörnige eutektische Struktur; auf ihrer Abkühlungskurve wurde dementsprechend auch nur ein Haltepunkt gefunden. Aus den Si-reicheren Schmelzen kristallisiert bis 75 Atomproz. Si primär die Verbindung FeSi in eckigen, zum Teil gut ausgebildeten Kristallen. Bis 50 Atompr. ist dieselbe vom Eutektikum 0, bestehend aus dem gesättigten Mischkristall *i* und den Kristalliten FeSi, umgeben (Fig. 142 u. 143), von 50 bis 75 Atom-

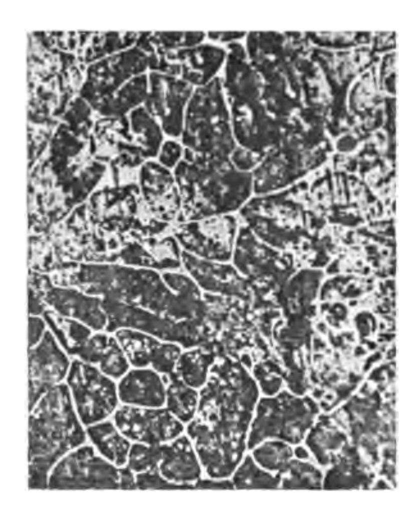


Fig. 144.
50 Atomproz. Fe + 50 Atomproz. Si.
50fache Vergr.



Fig. 145.
15.8 Atomproz. Fe + 84.2 Atomproz. Si.
40fache Vergr.

proz. vom Eutektikum *f*, bestehend aus FeSi- und Si-Kristalliten. Das Konglomerat, dessen Gesamtzusammensetzung der Verbindung FeSi entspricht, dürfte nur aus den Kristalliten FeSi bestehen. Da sich aber beim Schmelzen die Zusammensetzung etwas geändert hat, so sind in Fig. 144 die bei höherer Temperatur gebildeten und daher durch Oberflächenspannung abgerundeten Kristallite noch von schmalen Säumen einer Grundsubstanz umgeben. Aus den Schmelzen mit mehr als 75 Atomproz. kristallisiert dem Diagramm nach zuerst Si. Dementsprechend findet man in diesen Legierungen die langen Nadeln des Si, umgeben vom Eutektikum *f* (Fig. 145).

Die Kristalle der Verbindung FeSi können in den Si-reicheren Konglomeraten mit mehr als 50 Atomproz. vom überschüssigen Si

leicht durch Behandeln mit NaOH-Lösung getrennt werden, da Si sich leicht, FeSi nicht merklich in einer solchen auflöst. In den Handbüchern der anorganischen Chemie werden nicht weniger als vier Eisen–Siliciumverbindungen traditionell aufgeführt. Es sollte aber nur die Verbindung FeSi angegeben und ferner bemerkt werden, daß die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalls *i* nahezu der Zusammensetzung Fe_2Si entspricht, daß aber die Frage, ob das genau zutrifft, noch nicht entschieden ist. Aber auch wenn letzteres der Fall sein sollte, kann doch noch nicht behauptet werden, daß dieser gesättigte Mischkristall wirklich die Verbindung ist[1].

Über die Wirkung eines Si-Gehalts auf die Umwandlungen des Eisens liegen Untersuchungen von Osmond[2], Arnold[3] und Baker[4] vor. Die Gleichgewichtstemperatur von γ- und β-Fe wird durch Si-Zusatz nicht merklich geändert, während die von β- und α-Fe um etwa 7 bis 8° pro 1% Si erniedrigt wird. Bei höherem Si-Gehalt ist diese Erniedrigung jedenfalls erheblich kleiner und beträgt etwa 0.8° pro 1% Si. Merkwürdigerweise nimmt die Zeitdauer des Haltepunktes bei der Umwandlung von γ- in β-Fe mit wachsendem Si-Gehalt schnell ab, wobei sich der Haltepunkt in ein Intervall verwandelt. Im C-armen Eisen mit 0.04% C ist der thermische Effekt schon bei 1.2% Si nicht mehr zu finden, und im C-reicheren Eisen mit 0.15 bis 0.25% C ist er bei 2.7% noch eben nachweisbar, fehlt aber bei 4.3% Si.

Dieses Verschwinden jeder Spur einer Umwandlung von γ- in β-Fe bei geringfügigem Zusatz von Si, welches wahrscheinlich auf eine starke Vergrößerung des Temperaturintervalls der Umwandlung zurückzuführen ist, findet sich auch bei anderen isomorphen Zusätzen, wie Mn, V, W und Mo wieder. Es betrifft aber manchmal nicht nur die Umwandlung von γ- in β-Fe, sondern bei Mn-Zusätzen auch die Umwandlung von β- in α-Fe, deren Nachweis mit Hilfe einer Magnetnadel sehr viel empfindlicher ist, als die Ermittelung eines Umwandlungsintervalles durch Bestimmung einer Abkühlungskurve.

Die Mn–Fe-Mischkristalle von 0 bis 100% Mn wirken bei 20° alle auf eine empfindliche Magnetnadel, auf eine weniger empfindliche Magnetnadel wirken nur die Legierungen bis etwa 25% Mn.

[1] Näheres ist in der Arbeit von Guertler u. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 47, 163 (1905) nachzulesen.
[2] *Journ. of the Iron and Steel Institute* 1890, I, 62.
[3] l. c. 1894, I, 107.
[4] l. c. 1903, II, 313.

Die Magnetisierbarkeit verschwindet hier wie in anderen Fällen[1], den Fe–Vd- und den Ni–Sn-Legierungen, nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in einem sehr erheblichen Temperaturintervall. Dasselbe findet bei Zusatz vieler anderer Metalle statt, die mit ferromagnetischen Metallen Mischkristalle bilden. Ausgenommen sind die Umwandlungen, bei denen deutliche Entmischungen eintreten, oder wenn der betreffende Zusatz zur natürlichen Gruppe des ferromagnetischen Metalls, der achten Gruppe des periodischen Systems, gehört. In diesen Fällen wird die mit dem Verlust der Magnetisierbarkeit verknüpfte Umwandlung bei einer bestimmten Temperatur oder innerhalb eines ziemlich engen Temperaturintervalls vollständig.

3. Eisen–Nickel.

Auf den Abkühlungskurven der Eisen–Nickelschmelzen finden sich bei allen Zusammensetzungen der Schmelzen Haltepunkte, und die erhaltenen Legierungen bestehen aus Kristalliten, die in und unter sich homogen sind. Es treten also hier weder bei der Kristallisation noch bei den bei tieferen Temperaturen erfolgenden Umwandlungen, durch welche die Legierungen wie ihre Komponenten, Fe und Ni, ferromagnetisch werden, irgendwelche merkliche Entmischungen auf. Dieses Fehlen von Entmischungen beim Kristallisations- und Umwandlungsprozeß ist den Legierungen der drei ferromagnetischen Metalle Fe, Co und Ni eigentümlich (vergl. S. 192). Im metallischen Zustande sind diese drei Elemente also einander näher verwandt, als sonst irgend zwei Metalle.

Dem Verhalten beim Verlust und bei der Wiederkehr ihrer Magnetisierbarkeit nach zerfallen die Fe–Ni-Legierungen in zwei Gruppen. Bei den Legierungen mit 0 bis 30% Ni tritt der Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen bei erheblich höheren Temperaturen ein, als die Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen. Diese Irreversibilität kann auf Überschreitungen der wahren, nicht bekannten Gleichgewichtskurve der γ- und α-Mischkristalle beruhen. Bei den Nickelstählen mit 30 bis 100% Ni ist die Umwandlung reversibel. Fig. 146 zeigt den Verlauf der reversiblen und irreversiblen Umwandlung. Die magnetische Permeabilität verschwindet und kehrt fast diskontinuierlich wieder, ähnlich wie beim reinen Ni und Fe. Nur bei den Legierungen mit 30 bis

[1] K. Honda, *Ann. d. Phys.* **32**, 1013 (1910).

40 % Ni tritt ein allmähliches Verschwinden der Magnetisierbarkeit deutlich hervor.

Nach dem Verlauf der Kurven des Verlustes der Magnetisierbarkeit und nach der Art der Umwandlung hat man also zwei Reihen von Mischkristallen zu unterscheiden. In der Reihe irreversibeler Nickelstähle ist im nichtmagnetisierbaren Zustande das γ-Fe das Lösungsmittel, in der Reihe der reversibelen Nickelstähle das β-Ni. In den magnetisierbaren Zuständen sind entsprechend das α-Fe und das α-Ni als Lösungsmittel zu betrachten.

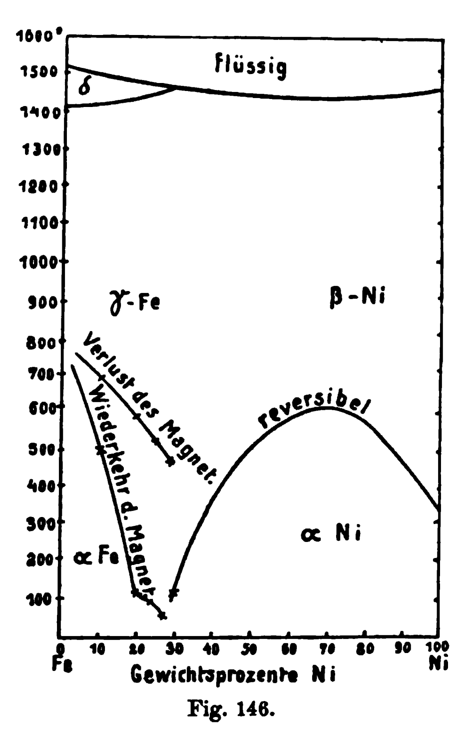


Fig. 146.

Die ersten Bestimmungen[1] der Schmelzkurve schienen darauf hinzuweisen, daß sich bei 30 % Ni zwei verschiedene Schmelzkurven schneiden, doch konnte Ruer[2] diese geringen innerhalb der Fehlergrenzen fallenden Abweichungen vom kontinuierlichen Verlauf ein und desselben Kurvenzuges nicht wiederfinden. In Analogie mit den Verhältnissen bei Co und Fe, welche neuerdings von Ruer eingehender untersucht wurden, darf man aber mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß auch die Umwandlungskurve der Mischkristalle des δ-Fe in die des γ-Fe mit wachsendem Ni-Gehalt zu höheren Temperaturen ansteigt, wie in Fig. 146 angedeutet ist. Wenn das zutreffen sollte, so würden sich aus den Schmelzen zwei Reihen von Mischkristallen, die des δ-Fe und die des β-Ni, bilden. Nach der Umwandlung der Mischkristalle des δ-Fe in die des γ-Fe würden bei den Temperaturen, bei denen die Umwandlung in die Mischkristalle des α-Fe bzw. des α-Ni eintritt, zwei Reihen von Mischkristallen existieren, und dementsprechend

[1] Guertler u. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 45, 205 (1905).
[2] Ruer u. Schüz, *Metallurgie* 7, 415 (1910).

wären zwei voneinander unabhängige Umwandlungskurven zu erwarten.

Fügt man zu einem Kohlenstoffeisen in wachsenden Mengen Nickel, so verschwindet der Perlit, und die Struktur wird martensitisch. Bei noch größerem Nickelzusatz wird schließlich die Struktur austenitisch. Diese Verhältnisse sind im Diagramm von Guillet[1] leicht zu übersehen (Fig. 147). Wachsender Ni-Gehalt hindert also die Ausscheidung des Perlit-Cementites und begünstigt die Unterkühlungsfähigkeit des γ-Fe.

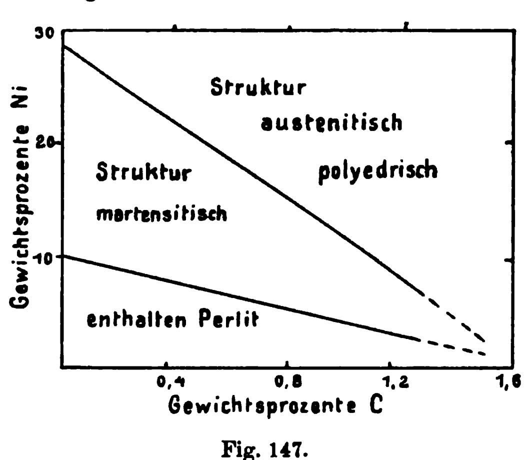


Fig. 147.

Das meteorische Nickel-Eisen.[2]

Der Ni-Gehalt des Meteoreisens schwankt von 4 bis 26.5 % Ni, doch sind Ni-Gehalte über 20 % und unter 5.5 % selten. Das Meteoreisen stellt Bruchstücke großer Oktaeder dar, es ist unigran. Die nickelärmeren Balken des Meteoreisens, der Kamazit, sind Hexaeder, welche den vier Flächenpaaren des Oktaeders parallel angeordnet sind. Die Kamazitbalken sind von nickelreichen Blechen, dem Taenit, umgeben. Zwischen den vom Taenit umhüllten Kamazitbalken befinden sich noch Räume sehr verschiedener Größe, die mit Plessit angefüllt sind. Dieser besitzt eutektische Struktur, mit Kamazit als Grundmasse, in dem sich der Taenit mehr oder weniger regelmäßig verteilt. Die Mengen des Plessits und des primären, vom Taenit umgebenen Kamazites unterliegen sehr erheblichen Schwankungen, indem in manchen Meteoren nur der Plessit, in anderen ausschließlich primärer Kamazit auftritt.

---

[1] L. Guillet, *Aciers speciaux.* Paris 1905.

[2] Osmond, *Compt. rend.* **118**, 532; *Revue de Metallurgie* **1904**, 64. F. Berwerth, *Wiener Sitzb.* [I] **114**, 345 (1905). Fränkel u. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **60**, 416 (1908). C. Benedicks, *N. Jahrb. f. Mineral.* **1912**, I, 45. F. Berwerth u. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **75**, 145 (1912).

Die Struktur des meteorischen und technischen Ni–Fe unterscheidet sich nach zwei Richtungen:

1. Der Kamazit und technisches Nickeleisen derselben chemischen Zusammensetzung sind vor allem dadurch unterschieden, daß der Kamazit einen unigranen Kristall repräsentiert, während das technische Ni–Fe aus mikroskopischen Kristalliten besteht.

2. Im meteorischen Nickeleisen sind zwei Kristallarten verschiedener Zusammensetzung, der Kamazit mit ungefähr 6 % Ni und der Taenit mit etwa 33 % Ni, vorhanden, während das technische Nickeleisen verschiedener Zusammensetzung von 0 bis 100 % Ni immer nur aus einer Kristallart besteht, deren Zusammensetzung mit der Gesamtzusammensetzung des Konglomerates übereinstimmt.

Osmond und Roozeboom haben die Entstehung der meteorischen Struktur mit der Umwandlung von α-Fe–Ni in γ-Fe–Ni in Zusammenhang zu bringen gesucht, obwohl in den Kristalliten des technischen Ni–Fe eine Entmischung durch diese Umwandlung nie festgestellt ist. Sie nehmen daher an, daß bei sehr langsamem Verlauf dieser Umwandlung, im Verlauf geologischer Epochen, die Entmischung eintritt, und geben entsprechend den bekannten Meteoreisenstrukturen das Zustandsdiagramm Fig. 148 an, nach dem sich die Umwandlung vollzogen haben könnte. Man wird aber zugeben müssen, daß es sich um die Einführung einer ad hoc gemachten Hypothese handelt, die keinerlei Stützen in den Beobachtungen über die Umwandlung des Ni–Fe, weder des technischen noch des meteorischen, findet. Im technischen Ni–Fe ist die Wiederkehr der Magnetisierbarkeit von keiner merklichen Entmischung und im meteorischen der Verlust der Magnetisierbarkeit von keiner merklichen Auflösung des Taenites im Kamazit begleitet, und im Kamazit verläuft die Umwandlung ganz wie im technischen Ni–Fe irreversibel.

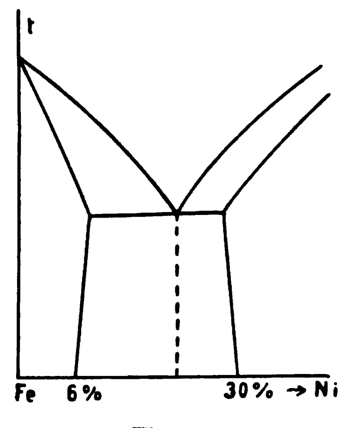


Fig. 148.

Dazu kommt noch die von Berwerth gefundene Tatsache, daß der Kamazit beim Glühen in Körner, in die Kristallite des technischen Ni–Fe, zerfällt. Hieraus ist zu schließen, daß der Kamazit mit dem γ-Ni–Fe der technischen Nickelstähle nicht identisch ist. Schon bei 400° scheint diese Körnung im Kamazit, wenn auch

langsam, aufzutreten. Er ist bei dieser Temperatur magnetisierbar, verliert die Magnetisierbarkeit zwischen 600 und 700° und erhält sie wieder bei 550 bis 450°. Man darf daher den Kamazit im unmagnetisierbaren und im magnetisierbaren Zustande als eine Kristallform ansprechen, die instabiler ist als die des technischen Ni-Fe.

Mikroskopisch kann der Übergang des meteorischen Ni-Fe in das technische Ni-Fe leicht verfolgt werden. Schmilzt man ein kleines Stück meteorisches Eisen um, so ist es vom technischen Ni-Fe nicht mehr zu unterscheiden. Bei tieferen Temperaturen geht diese Umwandlung langsam vor sich, und es ist interessant, dieselbe etwas näher zu verfolgen:

Fig. 149 zeigt den mit Salpetersäure geätzten Schliff eines Meteoreisens aus Damaraland. Die helle Fläche ist der Kamazit,



Fig. 149.
Damara. 67fache Vergrößerung.
(Nicht erhitzt.)

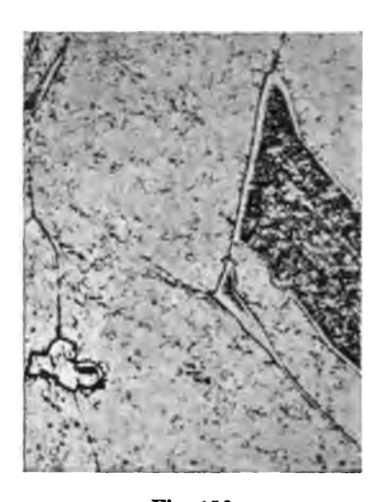


Fig. 150.
Damara. 67fache Vergrößerung.
(5 Minuten auf 850° erhitzt.)

die dunkle der Plessit. Der Taenit um den Plessit tritt nicht deutlich hervor. Im unteren Teile des Schliffs sieht man zahlreiche gerade Linien, die Neumannschen Linien (S. 128).

Nachdem dieses Stück 5 Minuten lang auf 850° erhitzt, eine sehr dünne Schicht abpoliert und wieder geätzt worden war, ergab sich das Bild Fig. 150. Im Kamazit beginnt die Entwicklung einer Körnung, die Neumannschen Linien sind verschwunden und der das dunkle Plessitfeld umhüllende Taenit ist deutlicher hervorgetreten.

Fig. 151 zeigt ein anderes Stück desselben Eisens nach 7stündigem Erhitzen auf 1000°. Die Körnung im Kamazit ist deutlich,

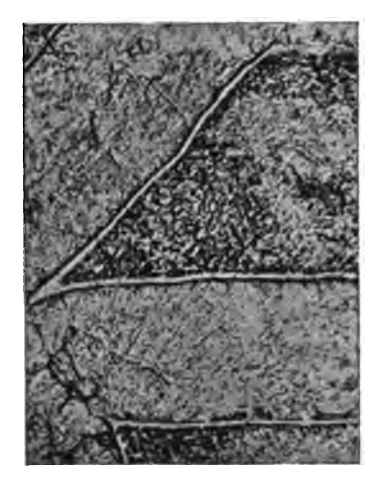


Fig. 151.
Damara. 67fache Vergrößerung.
(7 Stunden auf 1000° erhitzt.)

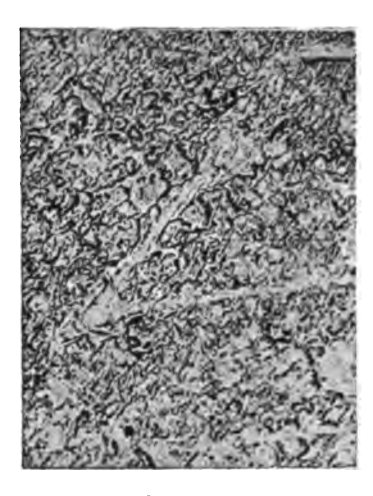


Fig. 152.
Damara. 67fache Vergrößerung.
(15 Stunden auf 1000° erhitzt.)

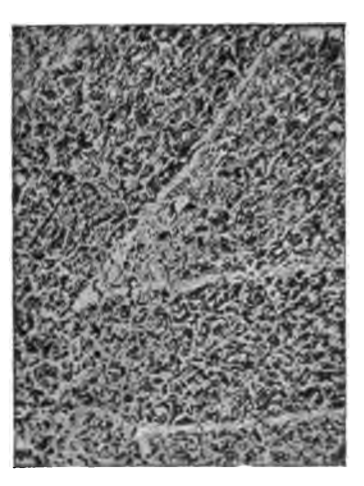


Fig. 153.
Damara. 67fache Vergrößerung.
(22 Stunden auf 1000° erhitzt.)

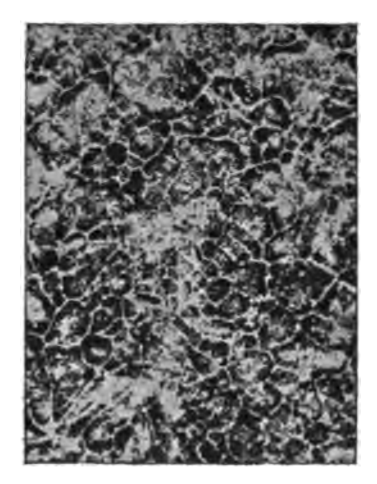


Fig. 154.
Technisches Nickeleisen mit 8% Ni.
67fache Vergrößerung.

der Taenit noch erhalten. Nach weiterem 8stündigen Erhitzen auf 1000° ist die Körnung im Kamazit noch deutlicher entwickelt und der Nickelüberschuß aus dem Taenit zum Teil in den Kamazit

diffundiert (Fig. 152). Nach weiterem Erhitzen auf 1000° ist die Struktur (Fig. 153) der eines technischen Nickeleisens, das ebenfalls 8 % Ni enthält, Fig. 154, sehr ähnlich geworden. Das überschüssige Ni aus dem Taenit hat sich weiter in der Grundmasse verteilt, und diese ist in die Körner des technischen Ni–Fe zerfallen. Man kann also den Übergang des meteorischen Ni–Fe in das technische deutlich verfolgen.

Strukturen, welche der makroskopischen Struktur des Meteoreisens sehr ähnlich sind, wurden von J. O. Arnold und A. McWilliam[1] an den mikroskopischen Kristalliten von Gußstahlstücken mit 0.4 % C und von C. Benedicks[2] an den mikroskopischen Kristalliten von aluminothermisch hergestelltem und möglichst langsam gekühltem Ni–Fe, das etwas Al enthielt, beobachtet. Ob aber diese Struktur bei der Umwandlung von γ-Ni–Fe in α-Ni–Fe entsteht, ist nicht erwiesen. Wäre diese Auffassung richtig, so müßte man erwarten, bei sehr langsamer Kühlung sehr große Kristalle von Ni–Fe mit der Struktur des meteorischen Ni–Fe zu erhalten.

Erfolgreiche Versuche in dieser Richtung sind bisher nicht zu verzeichnen. Wenn sie vorliegen sollten, so wäre noch das Auftreten der Körnung im Kamazit beim Erhitzen desselben zu deuten. Auch einen höheren Druck darf man für die Entstehung der meteorischen Struktur nicht verantwortlich machen, denn bei der Umwandlung des Meteoreisens in das technische nimmt die Dichte des Meteoreisens um 0.4 % ab, das Meteoreisen kann also nicht eine bei hohen Drucken stabile Form sein.

Es ist also die Frage, unter welchen Umständen die meteorische Struktur entstanden ist, noch nicht entschieden. Sie kann sich bei der Umwandlung von δ- in γ-Fe, beim Auftreten der Magnetisierbarkeit und schließlich noch bei sehr tiefen Temperaturen infolge einer bisher unbekannten Umwandlung gebildet haben.

4. Eisen–Mangan.

Mn und Fe sind sowohl im flüssigen als auch im Kristallzustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar.[3] Die bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit erhaltenen Reguli sind aber nicht homogen, sondern enthalten Fe-reiche primär gebildete Mischkristalle, umgeben von einem Mn-reichen Mischkristall. Durch

[1] *Nature* 71, 32 (1904).
[2] l. c.
[3] M. Levin u. G. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 47, 136 (1905).

Säuren wird letzterer schneller angegriffen, so daß sich die beiden Strukturelemente nach dem Ätzen sehr deutlich voneinander abheben. Bei sehr langsamer Kühlung oder beim Erhitzen der Reguli auf 1200° werden dieselben aber ganz homogen. Sie bestehen dann aus Kristalliten, die unter und in sich vollkommen homogen sind. Auf die Entmischung bei normaler Abkühlung deutet auch der Verlauf der Kurve des Endes der Kristallisation (Fig. 155) hin. Das Ende der Kristallisation liegt bei den Schmelzen von 0 bis 40% Fe bei fast derselben Temperatur. Wenn das der Fall ist, so tritt bei der Kristallisation die Bildung zweier Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung ein, weil aus der Schmelze der Stoff, durch dessen Zusatz die Temperatur des Beginns der Kristallisation erniedrigt wird, in die Kristalle des anderen zu langsam diffundiert. Besonders deutlich tritt diese Entmischung bei der Kristallisation der Antimon-Wismut-Schmelzen auf. Das Ende der Kristallisation liegt hier von 0 bis 70% Sb bei dem Schmelzpunkt des Bi. Die Legierungen, die Sb-reiche Kristalle in einer Bi-reichen Grundmasse enthalten, werden nach längerem Erwärmen ebenfalls homogen, und die Temperatur des Beginns ihres Schmelzens liegt über der Temperatur des Endes ihrer Kristallisation.

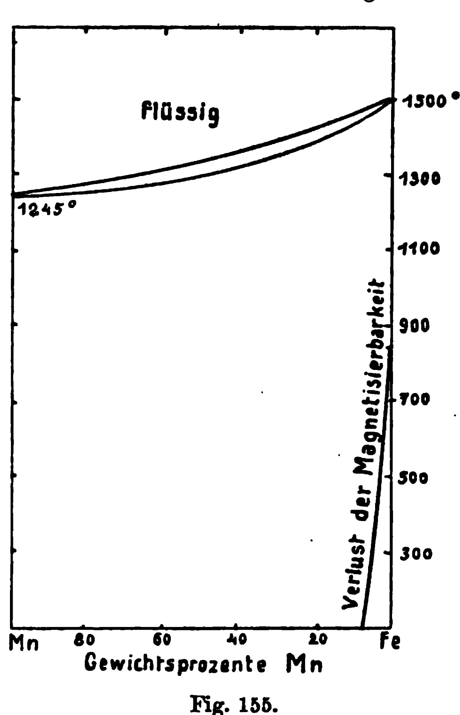


Fig. 155.

Die Eigenschaften der bei normaler Abkühlung erhaltenen Legierungen sind von denen der homogenisierten Legierungen natürlich verschieden.

Bei den Mn-Fe-Legierungen macht sich ein solcher Unterschied betreffs der Temperaturen des Verlustes ihrer Magnetisierbarkeit und der Stärke ihrer Magnetisierbarkeit, die mit wachsendem Mn-Gehalt schnell abnimmt, sehr deutlich geltend.

Osmond fand in homogenen Mn–Fe-Legierungen den Verlust der Magnetisierbarkeit bei folgenden Temperaturen t:

Mn-Gehalt	4	7	12%
t^0	350°	25°	<0°.

Bei inhomogenen Legierungen mit 20% Mn, die erhebliche Mengen eines sehr Fe-reichen Mischkristalls enthielten, lag dagegen die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit noch bei 720°.[1] Aus der Intensität der Magnetisierbarkeit und der Temperatur ihres Verschwindens kann man also in diesem Falle auf die Homogenität bzw. Inhomogenität der Mn–Fe-Legierungen schließen.

Mit wachsendem Mn-Gehalt wächst anfangs die Zugfestigkeit der Mn–Fe-Legierungen und ihre Härte nimmt ebenfalls zu, aber ihre Dehnung beim Reißen nimmt ab und ihre Sprödigkeit wächst.

5. Eisen–Kupfer.

Das Zustandsdiagramm der Fe–Cu-Legierungen wurde zuerst von Sahmen[2] ausgearbeitet. Es ist dann durch eine Untersuchung von Ruer[3] wesentlich vervollständigt worden.

Aus Fe-reichen Schmelzen kristallisieren die Cu-haltigen Mischkristalle des δ-Fe. Der gesättigte Mischkristall h (Fig. 156) dieser Reihe wandelt sich mit der Schmelze b bei 1475° in den γ-Eisen-Mischkristall i um. Aus den Schmelzen mit mehr als 12% Cu kristallisieren die Mischkristalle des γ-Fe, deren Cu-reichstes Endglied nahezu 19% Cu enthält.

Fe und Cu sind im flüssigen Zustande wahrscheinlich nicht in allen Verhältnissen mischbar, jedenfalls gilt das für etwas Kohlenstoff enthaltendes Fe. Eine Trennung in zwei Schichten, die zu erwarten wäre, findet manchmal nicht statt, wahrscheinlich weil Eisenoxyd-Häute das Zusammenfließen der Fe-reicheren Tröpfchen zu einer zusammenhängenden Schicht verhindern. Die Mischungslücke im flüssigen Zustande würde bei der Temperatur des Gleichgewichtes des Mischkristalles k mit den beiden flüssigen Schichten zwischen den Punkten c und d liegen. Die Lage des Punktes d ist nicht ganz sichergestellt.

Nachdem durch die Ausscheidung des Mischkristalles k die Schmelze c aufgezehrt ist, bewegt sich bei weiterer Wärmeentziehung

[1] M. Levin u. G. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 47, 136 (1905).
[2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 57, 9 (1908).
[3] Ruer u. Fick, *Ferrum* 10, 39 (1913).

die Zusammensetzung der Mischkristalle auf der Linie *kl*, während die der Schmelze sich auf *de* ändert. Hierbei werden die Mischkristalle Cu-ärmer, indem sie durch Absondern von Cu die Schmelzen bis zu den Konzentrationen der Linie *de* an Cu anreichern. Bei 1094° bildet sich aus dem Mischkristall *l* und der Schmelze *e* der Cu-reiche, gesättigte Mischkristall *m*. Die Kristallisation der

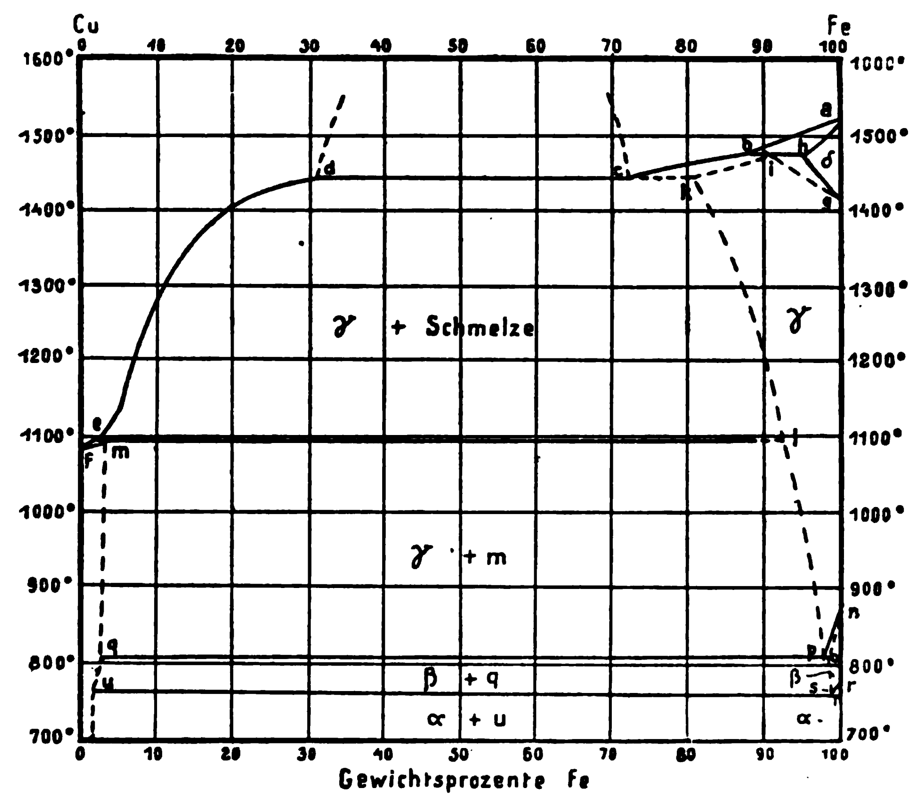


Fig. 156.

Schmelzen mit mehr Fe, als dem Punkte *e* entspricht, schließt bei dieser Temperatur ab, die der Fe-ärmeren Schmelzen findet ihr Ende erst bei den Temperaturen der Kurve *mf*. Die Umwandlung der γ-Fe-Mischkristalle tritt in den Punkten der Linie *npq* ein und die der β-Fe-Mischkristalle in denen der Linie *rsu*.

Da das elektrische Leitvermögen des Fe durch Cu-Zusatz etwas abnimmt und diese Abnahme bis zu einem Zusatz von 1 % Cu stattfindet, so enthält der an Cu gesättigte Fe-reiche Mischkristall bei

Zimmertemperatur offenbar etwa 1 % Cu. Das elektrische Leitvermögen des Cu nimmt durch Fe-Zusatz zuerst schnell, dann langsamer ab, so daß auf der Linie des Leitvermögens ein Knick auftritt. Da dieser Knick bei etwa 2 % Fe liegt, so enthält der Cu-reiche Mischkristall bei Zimmertemperatur etwa 2 % Fe.[1]

In den Legierungen mit mehr als 9 % Cu sind zwischen den Kristalliten des Cu-haltigen Fe Säume von Cu zu sehen; mit wachsendem Cu-Gehalt nimmt ihre Breite zu. In den Cu-reicheren Legierungen sind die Dendrite des Fe in der Cu-reichen Grundmasse leicht zu erkennen. Auffallend ist, daß man in Legierungen mit weniger als 9 % Cu die Kristallite des Fe nicht von Cu-Säumen umgeben findet. Es könnte sich hier das Cu aus den γ-Fe-Mischkristallen in submikroskopischer Verteilung ausscheiden. Die Schliffebene einer Legierung mit 85 % Fe ist ihrer Farbe nach von der des Fe nicht unterschieden, während sich die Bruchfläche dieser Legierung von der des Cu kaum unterscheidet. Durch das Schleifen werden also die Cu-Säume leicht überdeckt, während der Bruch in den Cu-reichen Säumen erfolgt.

6. Eisen–Zink.

Fig. 157 gibt eine Übersicht über das Verhalten des Zn zum Fe. Die Lage der gestrichelten Linien ist nicht festgestellt worden. Eisen und Zink bilden zwei Verbindungen, $FeZn_7$ und $FeZn_3$,[2] und drei Reihen von Mischkristallen: die Zn-reichen Mischkristalle mit 0 bis 0.7 % Fe, ferner die Mischkristalle mit 7.3 bis 11 % Fe, welche als Lösungen von Zn in den Kristallen der Verbindung $FeZn_7$ zu betrachten sind, und schließlich die Mischkristallreihe des Fe mit 0 bis —20 % Zn.

Wegen des hohen Dampfdrucks des Zn können unter dem Druck einer Atmosphäre nur Legierungen mit höchstens 24 % Zn dargestellt werden. Die Zn-reicheren Legierungen wurden unter Wasserstoffdrucken von 110 bis 130 Atmosphären dargestellt.[3] Die so erhaltenen Stücke wurden, soweit sie homogen waren, analysiert und mikroskopisch untersucht. Auf Grund dieser Resultate und der Bestimmung der Temperatur der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit, Linie *utrv*, ist das Zustandsdiagramm der Zn-reicheren Legierungen skizziert worden. Die Eisen-Zink-Legierungen sind

[1] Siehe hierüber: Das elektrische Leitvermögen Kap. G. 7.

[2] v. Vegesack, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 52, 36 (1907).

[3] Raydt u. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 83, 257 (1913).

recht spröde, sie rosten aber sehr viel schwerer als das Fe. Bei der Feuerverzinkung von Eisenblech zum Schutz desselben gegen Rost

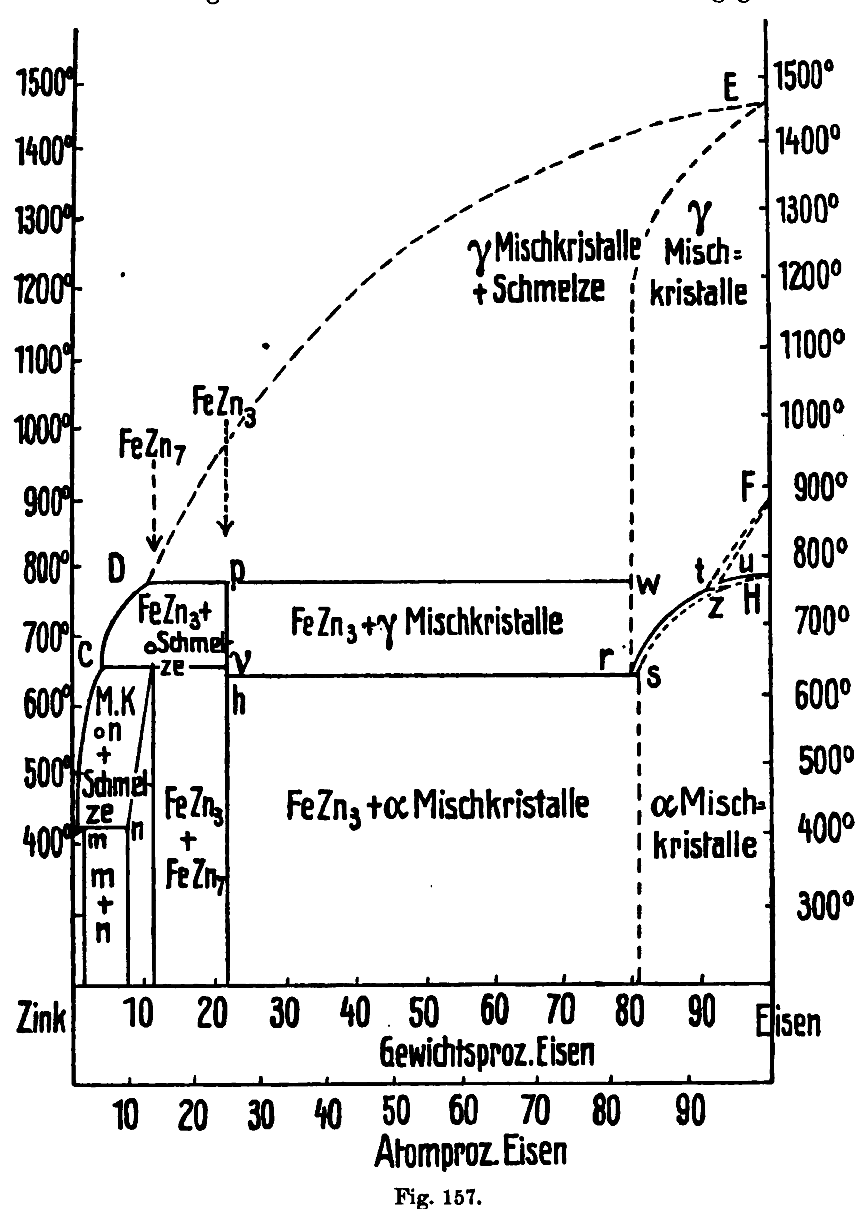


Fig. 157.

bildet sich am Eisen eine dünne Schicht der Fe-reichen Mischkristalle.[1]

[1] Guertler, *Int. Z. f. Metallographie* 1, 355.

7. Eisen—Kobalt.

Ruer und Kaneko[1] haben dieses Zustandsdiagramm, Fig. 158, genauer ausgearbeitet und insbesondere die Gleichgewichtskurve der Mischkristalle des δ- und γ-Fe verfolgt. Aus den Schmelzen von 0

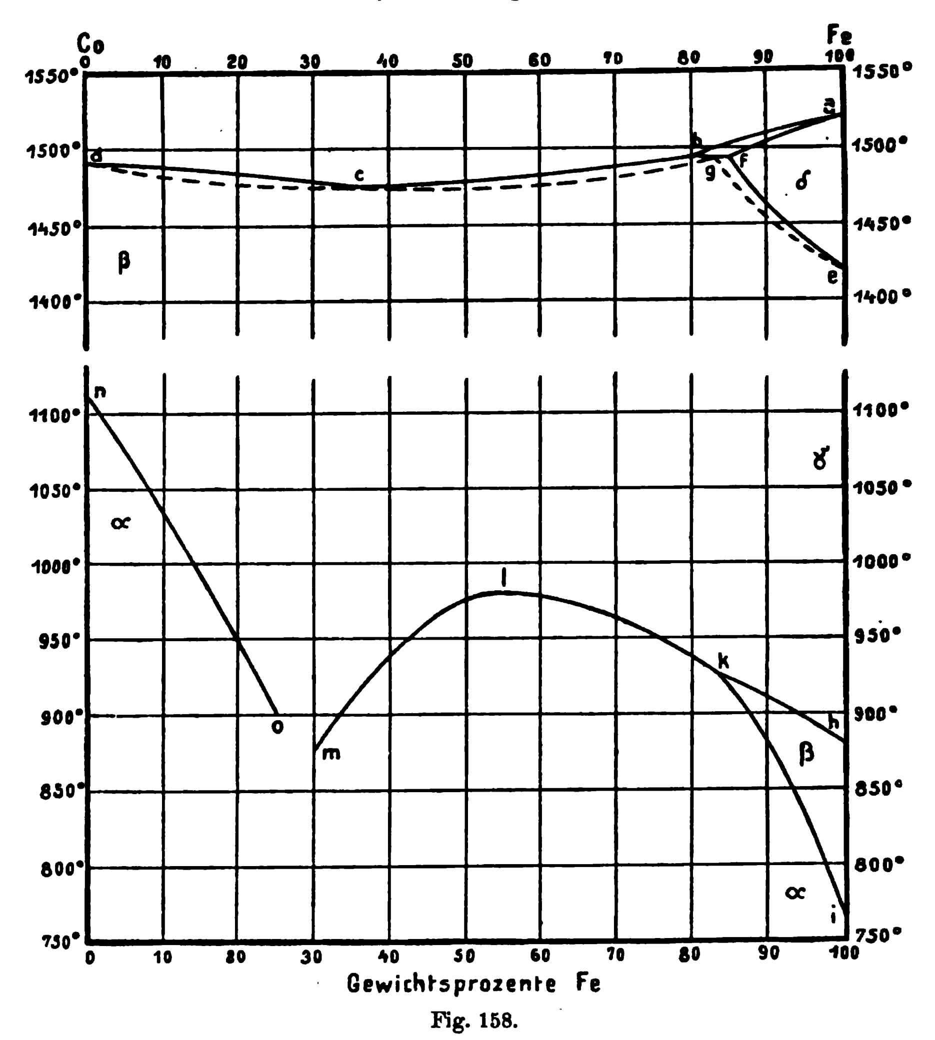


Fig. 158.

bis 80% Fe bilden sich die Mischkristalle von der Form des β-Co, und aus den Schmelzen von 80 bis 100% Fe die Mischkristalle der Form des δ-Fe. Letztere wandeln sich beim Abkühlen in die Misch-

[1] *Ferrum* 11, 33 (1913).

kristalle des γ-Fe um, so daß dann zwei Mischkristallreihen, die von der Form des β-Co mit 0 bis 83 % Fe und die von der Form des γ-Fe mit 83 bis 100 % Fe bestehen. Entsprechend diesem Aufbau der ganzen Reihe von Mischkristallen wäre zu erwarten, daß die Umwandlung der Mischkristalle des β-Co in die des α-Co sich bei den Temperaturen einer kontinuierlichen Kurve vollzieht. Das trifft aber nicht zu, sondern diese Umwandlung vollzieht sich in den Legierungen mit 30 bis 83 % Fe bei den Temperaturen der Kurve *mlk*, die bei der Zusammensetzung Fe_4Co_3 ein deutliches Maximum aufweist. In den Punkten dieser Kurve findet gleichzeitig mit dem Auftreten des Ferromagnetismus eine sehr erhebliche Wärmeentwicklung statt, deren Betrag im Maximum *l* am größten ist. Man hat also allen Grund für die Annahme, daß sich in den Mischkristallen mit 30 bis 83 % Fe die Moleküle des Co und Fe zu dem Molekül Fe_4Co_3 vereinigen, welches mit den überschüssigen Molekülen des Co bzw. Fe Mischkristalle bildet, da Spuren von Entmischung diese Reaktion nicht begleiten.

Auf der Linie *no* vollzieht sich die Umwandlung der β-Co-Mischkristalle mit weniger als 30 % Fe in die α-Co-Mischkristalle, wobei der Ferromagnetismus auftritt, eine Wärmeentwicklung aber nicht beobachtet wird. Auf der Linie *kh* bilden sich unter Wärmeentwicklung aus den Mischkristallen des γ-Fe die des β-Fe, und auf der Linie *ki* bilden sich unter schwacher Wärmeentwicklung und Auftreten starker Magnetisierbarkeit die α-Fe-Mischkristalle aus denen des β-Fe.

8. Eisen–Schwefeleisen, Fe–FeS.

Bekanntlich hat ein S-Gehalt auf die Eigenschaften des Eisens einen sehr schlechten Einfluß. Bei wenig mehr als 0.02 % S wird das Eisen rotbrüchig und bei größerem S-Gehalt, von etwa 0.5 % S an, auch kaltbrüchig. Zur Aufklärung dieses schädlichen Einflusses hat man wiederholt die Beziehungen des Fe zum FeS untersucht.

Es hat sich ergeben, daß fast reines FeS und reines Fe im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, und daß Verbindungen, deren Zusammensetzungen zwischen FeS und Fe liegen, von denen in den Handbüchern nicht weniger als vier aufgeführt werden, nicht existieren. Aus den flüssigen Mischungen kristallisieren FeS und Fe auch in Abwesenheit von Oxyden wahrscheinlich nicht in ganz reinem Zustande, das α-Fe nimmt nur sehr geringe Mengen FeS (unter 1 %) und das FeS bis zu 7 % Fe in sich auf.

Ein Gehalt an Eisenoxyden und aus den Schmelztiegeln stammenden Silicaten ändert das Verhalten des Fe zum FeS dahin, daß eine recht erhebliche Mischungslücke im flüssigen Zustande auftritt, und daß sich etwa 60° unterhalb der eutektischen Temperatur von Fe und FeS ein neuer Haltepunkt findet, dessen Zeitdauer bei der eutektischen Zusammensetzung am größten ist. Außerdem wirken diese Beimengungen dahin, daß das γ-Fe mehr fremde Stoffe aufnimmt und der Umwandlungspunkt von γ- in β-Fe-Mischkristalle stärker erniedrigt wird, als der von β- in α-Fe.

Friedrich[1] sowie Loebe und Becker[2] haben sich bemüht, die Beziehungen von möglichst reinem FeS, hergestellt durch Erhitzen von Pyrit, zu möglichst reinem Fe festzustellen. Die Erreichung dieses Zieles wird durch die starke Wirkung von FeS-haltigen Schmelzen auf die Silikate der Schmelzgefäße und den Verlust von S aus dem FeS beim Schmelzen sehr erschwert. Geht man von technischem FeS aus, welches außer freiem Fe noch Eisenoxyde enthält, so findet man die beschriebenen Unterschiede im Verhalten der Schmelzen, was ja auch ganz natürlich ist.[3] Daß durch Zusatz eines dritten Stoffes ein Gemisch zweier Flüssigkeiten in zwei Schichten zerfallen kann, ist bekannt. Offenbar wirkt in dieser Richtung auf die Schmelzen von FeS und Fe ein Zusatz von Eisenoxyden und Silikaten. Die Verschiedenheit der Zusammensetzung der von verschiedener Seite untersuchten Schmelzen sollte man beim Vergleich ihres verschiedenen Verhaltens betonen, nicht aber umgekehrt. Ob für die Technik die Kenntnis des Verhaltens vom reinsten FeS zum Fe so wichtig ist, mag dahingestellt sein.

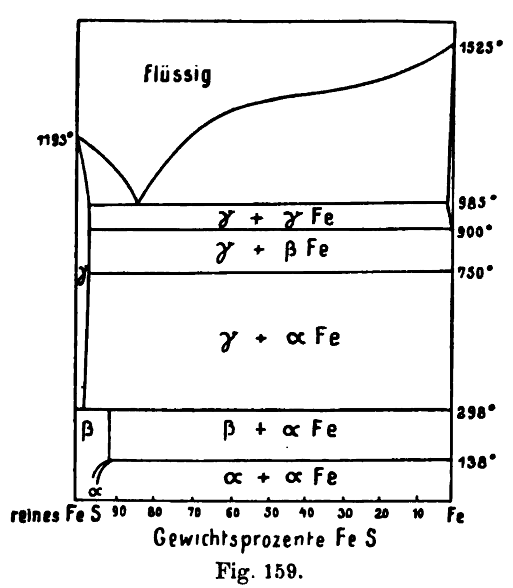


Fig. 159.

[1] *Metallurgie* 7, 257 (1910).
[2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 77, 301 (1912).
[3] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 49, 320 (1906).

Man könnte auch der Meinung sein, daß man, ausgehend von einem oxydhaltigen FeS, den Verhältnissen im FeS-haltigen technischen Eisen näher kommt, als wenn man die Gegenwart von Oxyden möglichst vermeidet.

Fig. 159 gibt die Resultate der Untersuchungen von Friedrich, Loebe und Becker wieder. Die Schmelzkurve des Fe verläuft zwischen 30 und 60 % FeS sehr flach, wodurch die Neigung zur Entmischung dieser Schmelzen angedeutet ist. Bei 1 bzw. 98 % Fe verschwinden die Haltepunkte der eutektischen Kristallisation bei 985°. Bei 138° aber muß der FeS-reiche gesättigte Mischkristall 7 % Fe enthalten. Denn Rinne und Boeke[1] fanden, daß der Umwandlungspunkt des Fe-haltigen FeS bei 138° mit abnehmendem Fe-Gehalt von 7 % überschüssigem Fe an ziemlich erheblich erniedrigt wird. Aus dieser Erniedrigung ist zu schließen, daß bei tieferen Temperaturen FeS bis zu 7 % Fe aufzunehmen vermag. Durch oxydfreies FeS wird die Temperatur der beiden Umwandlungspunkte des Fe wenig beeinflußt. Beide finden sich auch auf den Abkühlungskurven ziemlich FeS-reicher Schmelzen wieder. Das γ-Fe löst etwa 2 % FeS. Der Befund, daß durch diesen Gehalt an FeS die Temperatur der Umwandlung von γ- in β- und von β- in α-Fe nicht merklich beeinflußt wird, ist demnach dahin zu deuten, daß bei diesen Umwandlungen keine merklichen Entmischungen eintreten. Das oxydfreie FeS hat nach Loebe und Becker zwei Umwandlungspunkte. Bei der Abkühlung kontrahiert es sich bei 298°

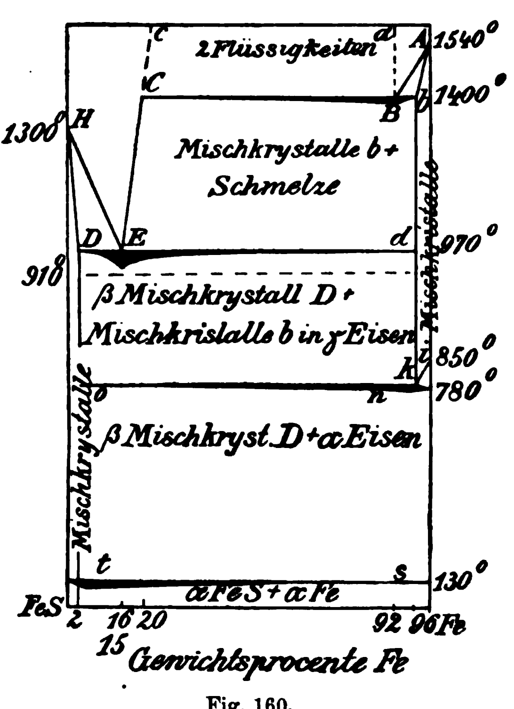


Fig. 160.

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **58**, 338 (1907).

ziemlich stark und dehnt sich dann bei einem Gehalt an überschüssigem Eisen von 7 % bei 138° plötzlich aus.

Das technische FeS enthält etwa 4 % Eisenoxyde und Silikate neben freiem Fe. Schmilzt man das technische FeS mit Fe zusammen, so erhält man die in Fig. 160 dargestellten Resultate. Diese Schmelzen enthalten also nicht konstante Mengen von Oxyden, sondern Mengen, die mit wachsendem Gehalt an Fe abnehmen. Fig. 160 stellt also nicht einen Schnitt dar parallel der Fe–FeS-Seite des gleichseitigen Dreiecks, durch dessen Punkte die Konzentrationen des Dreistoffsystems Fe, FeS, Oxyd dargestellt werden (vgl. Teil III), sondern einen Schnitt, der vom Punkte für reines Fe ausgeht. Die durch einen Oxydgehalt bedingten Hauptveränderungen sind folgende: Erstens tritt eine Mischungslücke im flüssigen Zustande auf. Zweitens treten zum Schluß der Kristallisation zwei getrennte Verzögerungen der Abkühlung auf, die erste bei 970°, die zweite bei 910° mit dem Maximum der Haltezeit bei der Konzentration des Punktes E. Drittens löst sich mehr oxydhaltiges FeS im γ-Fe, wodurch der Umwandlungspunkt des γ- in β-Fe stark erniedrigt wird. Viertens tritt im oxydhaltigen FeS die Umwandlung bei 298° nicht ein.

Es liegt nahe anzunehmen, daß in FeS-armen Eisen die Rotbrüchigkeit durch die Sprödigkeit des Fe-reichen Mischkristalls verursacht wird. In FeS-reicheren Eisen kommt hierzu noch der Umstand, daß die Kristallite des Fe-Mischkristalls von einer Hülle des FeS–Fe-Eutektikums umgeben sind. Diese Hülle ist über 910° zum Teil flüssig, bei 700° aber wahrscheinlich noch weich, so daß die Fe-Kristallite beim Schmieden sich leichter als im FeS-freien Eisen gegeneinander verschieben.

Die Kaltbrüchigkeit des FeS-haltigen Eisens wird vor allem dadurch bedingt, daß sich zwischen den Kristalliten des Fe spröde Lamellen von FeS befinden. Außerdem dehnt sich bei 138° das FeS bei der Abkühlung aus, wobei es eine Sprengkraft von fast 3000 kg pro 1 qcm entwickeln kann. Auch hierdurch wird es die Lockerung des Zusammenhanges der Fe-Kristallite begünstigen und das Fe kaltbrüchig machen.

9. Kupfer–Zinn.

Das komplizierte Zustandsdiagramm der Cu–Sn-Legierungen ist vielfach bearbeitet worden. Obwohl es im großen und ganzen durch die grundlegende Arbeit von Heycock und Neville[1] festgelegt

[1] *Phil. Trans.* **202 A**, (1904).

worden ist, so sind einzelne Punkte nach den neuesten Untersuchungen von Shepherd und Blough[1] sowie Giolitti und Tavanti[2] noch nicht vollkommen geklärt. Das Diagramm Fig. 161 ist von Bornemann[3] nach kritischer Sichtung der vorliegenden Untersuchungen entworfen worden.

Die flüssigen Cu–Sn-Mischungen können je nach ihrem Cu-Gehalt mit sechs verschiedenen Kristallarten im Gleichgewicht sein. Diese Gleichgewichte werden durch je zwei Kurven beschrieben, deren Punkte die Zusammensetzungen der Schmelzen und der zugehörigen, bei gleicher Temperatur mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Kristallarten angeben. Eine Parallele zur Konzentrationsachse schneidet die beiden Kurven in zwei Punkten, von denen der eine die Zusammensetzung der Schmelze, der andere die Zusammensetzung der mit der Schmelze im Gleichgewicht befindlichen Kristallart angibt.

Das Ende der Kristallisation ist in diesem Diagramm durch die gebrochene Linie 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 dargestellt. Durch diese Linie werden die Zustandsfelder, innerhalb deren flüssige Mischungen mit je einer Kristallart existenzfähig sind, von den Zustandsfeldern getrennt, innerhalb deren die letzten Reste der Schmelzen verschwunden sind.

Die Kurve 5 6 7, welche im Punkte 6 die Kurve des Beginns der Kristallisation berührt, beschreibt das Ende der Kristallisation der γ-Mischkristalle. In diesem Berührungspunkte 6 sollte die Tangente an die Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation horizontal verlaufen. Die Konzentration dieses Berührungspunktes entspricht der Formel Cu_3Sn. Man darf also die γ-Mischkristalle als Lösungen von Cu bzw. Sn im Raumgitter der Verbindung Cu_3Sn betrachten. Bei 650° geht dieses Raumgitter in ein anderes über, und die Folge hiervon ist, daß eine Entmischung der γ-Mischkristalle eintritt. Diese Entmischung ist bei den γ-Mischkristallen mit mehr Cu, als der Formel Cu_3Sn entspricht, ziemlich erheblich. Aber schon bei etwas über 600° treten die beiden Kristallarten γ und Cu_3Sn wieder zusammen, die Kristallart ε bildend.

Die gesättigten Mischkristalle 3 und 2 sind mit einer bestimmten Schmelze bei der Temperatur der Horizontalen 2 3 im Gleichgewicht. Sie sind aber auch untereinander im Gleichgewicht, und mit sinken-

[1] *Journ. phys. Chem.* 10, 630 (1906).
[2] *Gazz. chim. ital.* 38 II, 209 (1908).
[3] *Die binären Metallegierungen* I, 32. Knapp, Halle 1909.

der Temperatur bleibt dieses Gleichgewicht erhalten, indem die beiden gesättigten Mischkristalle im Stoffaustausch bleiben. Dieser Stoffaustausch besteht entweder darin, daß infolge von Diffusion zwischen den innig gemengten Kristalliten der beiden gesättigten Mischkristalle der eine auf Kosten des anderen wächst,

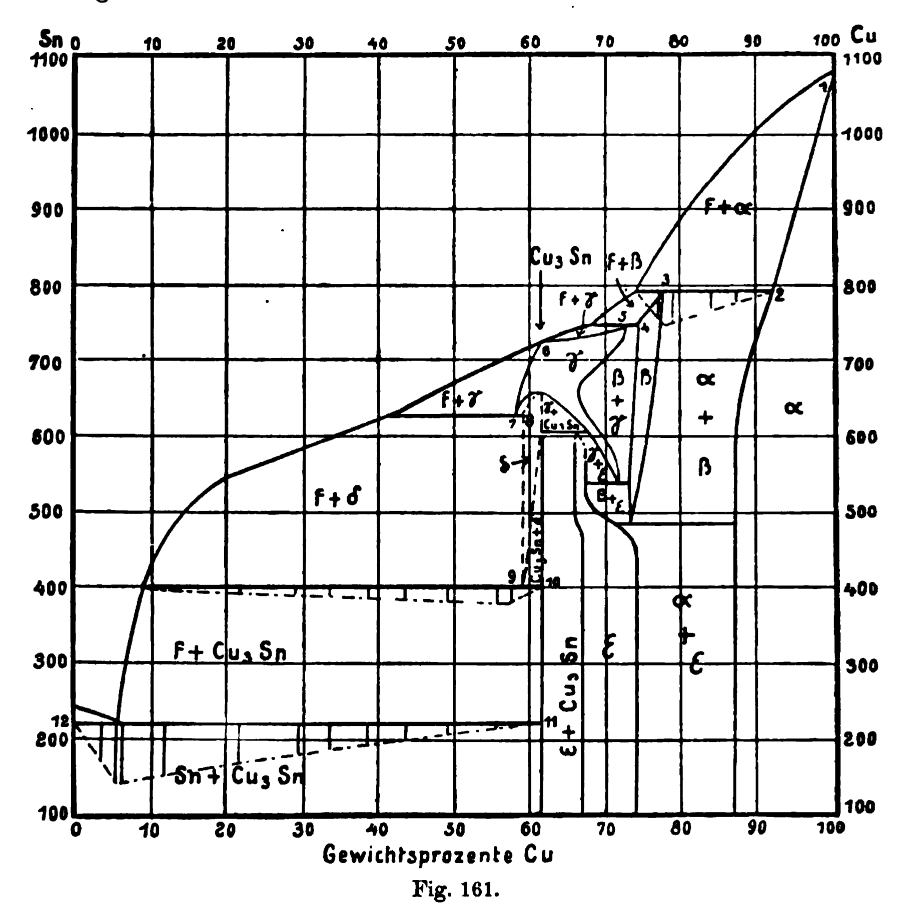


Fig. 161.

oder darin, daß sich in übersättigten Mischkristalliten Lamellen des anderen gesättigten Mischkristalls bilden, die dann auf Kosten des übersättigten Kristalls durch Diffusion wachsen.

In der Regel ist dieser Austausch zwischen zwei Mischkristallen ein sehr beschränkter, hier aber ein recht merklicher. Besonders stark ist der Austausch bei den gesättigten Mischkristallen 5 und 4. Der γ-Mischkristall 5 wird zuerst bei sinkender Temperatur durch Ausscheidung des gesättigten β-Mischkristalls kupferärmer, dann

aber durch Wiederauflösung des gesättigten β-Mischkristalls kupferreicher.

Schneiden sich die Kurven der Sättigung eines Mischkristalls an zwei anderen Kristallarten, so verschwindet bei Temperaturen oberhalb oder unterhalb der Temperatur des Schnittpunktes der beiden Gleichgewichtssystemen gemeinsame Mischkristall. Wenn seine Spaltung in zwei andere gesättigte Mischkristalle unter Wärmeentwicklung erfolgt, so liegt das Zustandsfeld des sich spaltenden Mischkristalls bei Temperaturen oberhalb, wenn sie unter Wärmeabsorption erfolgt, unterhalb der Gleichgewichtstemperatur der drei Kristallarten.

In den Cu–Sn-Legierungen verschwinden bei langsamer Kühlung drei verschiedene Mischkristallarten, die β-, γ- und δ-Mischkristalle. Diese Mischkristalle spalten sich bei bestimmten Gleichgewichtstemperaturen in je zwei andere, miteinander wieder gesättigte Mischkristalle oder in eine Kristallart und eine mit ihr im Gleichgewicht befindliche Schmelze. Es spalten sich die β-Kristalle in α- und ε-, die γ- einerseits in β- und ε-Kristalle, andererseits bei 620° in δ-Kristalle und eine Schmelze mit 42 % Cu und die δ-Kristalle bei 400° in Cu_3Sn und die Schmelze mit 9 % Cu. Ob der gesättigte δ-Kristall 8 bei seiner Abkühlung von 620 auf 400° auch Schmelze abspaltet, indem er hierbei Cu-reicher wird, hängt vom Verlauf der Linie 8, 9 ab. Wenn der Punkt 8 bei einer größeren Cu-Konzentration als der Punkt 9 liegt, so wird das nicht der Fall sein, auch nicht, wenn beide Punkte dieselbe Cu-Konzentration haben, wohl aber, wenn die Cu-Konzentration des Punktes 8 kleiner ist als die des Punktes 9.

Infolge des Verschwindens der Kristallarten β, γ und δ ist der Aufbau der Cu–Sn-Bronzen nach langsamer Kühlung bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig einfach. Die Bronzen mit mehr als 87 % Cu bestehen aus unter und in sich homogenen Kristalliten, die Bronzen mit 74 bis 87 % Cu aus dem gesättigten α-Kristall und dem gesättigten ε-Kristall, der weniger oxydabel als der α-Kristall ist. Die Bronzen mit 67 bis 74 % Cu sind wieder aus homogenen Kristalliten aufgebaut. Die Bronzen mit 62 bis 67 % Cu enthalten die Kristallarten ε und Cu_3Sn und die Cu-ärmeren Legierungen sollten dem Diagramm nach aus Cu_3Sn und Sn bestehen. Es tritt aber in den Legierungen mit mehr als 40 % Sn noch eine Kristallart auf, welche etwas mehr Cu enthält, als der Formel CuSn entspricht. Über die Entstehung dieser Kristall-

art ist im Diagramm nichts ausgesagt, weil die Untersuchungen über diese, wahrscheinlich instabile Kristallart nicht zu einer Klärung der Frage nach ihrer Entstehung geführt haben.

Schreckt man die Cu-Sn-Legierungen mit mehr als 40 % Cu von Temperaturen ab, die oberhalb der letzten Umwandlungen liegen, so werden sie dadurch in ihrer Mikrostruktur verändert und zwar entsprechend den Aussagen des Zustandsdiagramms. Die abgeschreckten Bronzen sind im allgemeinen weicher als die langsam gekühlten. Eine Stimmgabel aus abgeschreckter Bronze gibt einen tieferen Ton als eine langsam gekühlte Stimmgabel. Die Zugfestigkeit und die Dehnung beim Reißen ist bei den abgeschreckten Bronzen größer als bei den langsam gekühlten. Die große Dehnbarkeit des Kupfers verringert sich schon nach kleinen Sn-Zusätzen, so daß die Duktilität der Bronzen eine schlechte ist. Dafür treten aber Färbungen auf, die an die des Goldes erinnern, wodurch den Bronzen ihr Hauptabsatz gesichert ist.

10. Kupfer–Zink.

Das Zustandsdiagramm dieser Legierungen ist von Roberts-Austen[1], Shepherd[2] und Tafel[3] ausgearbeitet worden, und entsprechend der kritischen Bearbeitung dieser Resultate durch Bornemann[4] gezeichnet worden (Fig. 162). Die Kurve des Beginns der Kristallisation besteht aus sechs Ästen, die Kristallisation ist beendigt bei den Temperaturen der gebrochenen Linie 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12. Den gesättigten Cu-Zn-Mischkristallen, die in demselben Konglomerat paarweise auftreten, ist es eigentümlich, daß sie ihre Zusammensetzung bei Änderung der Temperatur erheblich ändern. So wird die Legierung mit 65 % Cu, welche bei 900° aus fast gleichen Mengen der gesättigten Mischkristalle 2 und 3 besteht, bei der Abkühlung homogen, indem die Mischkristalle 3 von den Mischkristallen 2 aufgezehrt werden. Die Temperatur, bei der das stattfindet, ist aus dem Diagramm zu entnehmen. Man braucht nur im Punkte der Konzentrationsachse, 65 % Cu, eine Senkrechte zu errichten und ihren Schnittpunkt mit der Sättigungskurve des Mischkristalls 2 zu bestimmen. Es würde sich die Tem-

[1] *Proc. Inst. Mech. engin.* 1897, 31.
[2] *Journ. phys. Chem.* 8, 421 (1904).
[3] *Metallurgie* 5, 349 (1908).
[4] *Die binären Metallegierungen* I. Halle 1909, S. 16.

peratur von etwa 750° für das Verschwinden des Mischkristalls 3 ergeben. Durch sukzessives Erhitzen und darauffolgendes Abschrecken gelingt es, die Temperatur festzustellen, bei der ein gesättigter Mischkristall verschwindet, die Legierung also der mikroskopischen Untersuchung nach homogen wird.

Andererseits kann auch ein bei höherer Temperatur homogenes Konglomerat bei der Abkühlung inhomogen werden. So besteht

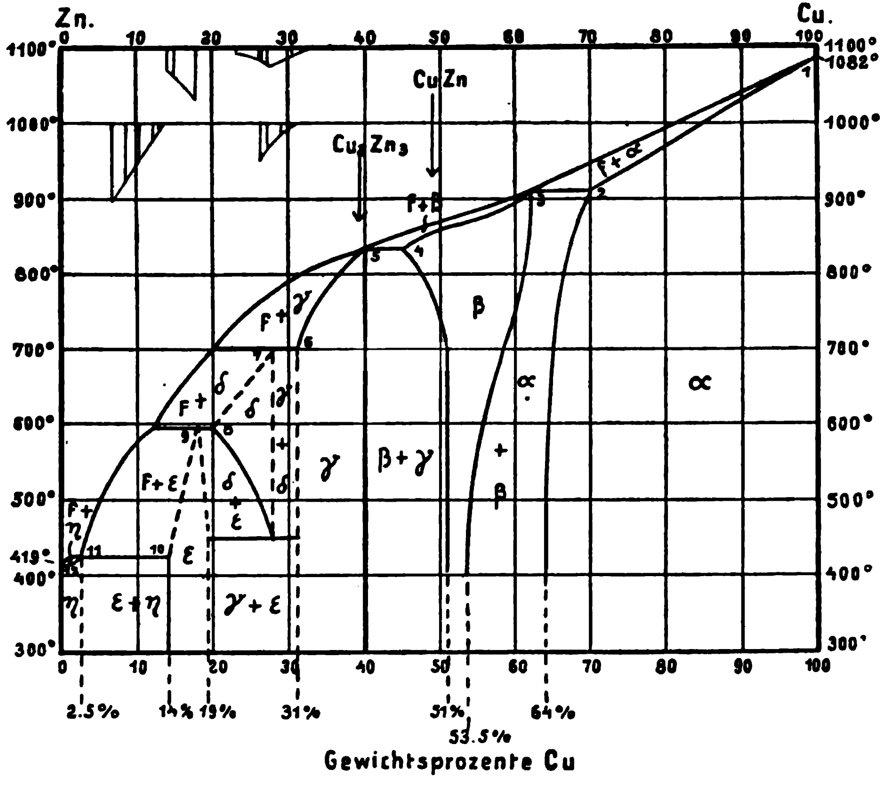


Fig. 162.

die Legierung mit 58% Cu über 700° aus homogenen Kristalliten, unterhalb 700° bilden sich aber in diesen mit sinkender Temperatur in immer größerer Menge Lamellen des Mischkristalls 2.

In den δ-Mischkristallen entstehen bei der Abkühlung Lamellen der ε-Mischkristalle und der nach dieser Abscheidung verbleibende gesättigte δ-Mischkristall zerfällt schließlich bei 450° in die beiden miteinander gesättigten Mischkristalle γ und ε.

Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur hat man neun Le-

gierungsreihen, abwechselnd aus einer und zwei Kristallitenarten bestehend, zu unterscheiden. Die Grenzen dieser Reihen können im Diagramm leicht abgelesen werden. Das gelbe Messing mit 70 % Cu besteht aus den α-Mischkristallen. Häufig werden der Mischung noch andere Metalle in wechselnden Mengen zugesetzt. Die β-Mischkristalle unterscheiden sich von den gelben, Cu-reichen α-Mischkristallen durch ihre rote Farbe. Die Legierungen mit mehr als 60 % Zn sind grauweiß.

Darüber, welche Zn–Cu-Verbindungen existieren, sind die Ansichten etwas geteilt. Man könnte den Standpunkt einnehmen, daß das Auftreten einer jeden Mischkristallreihe durch die Ausscheidung einer bestimmten Molekülart bedingt wird, und dementsprechend für jede Mischkristallreihe eine besondere Molekülart annehmen.

Bei den Cu–Zn-Legierungen haben wir sechs Mischkristallreihen, von denen zwei den beiden Komponenten angehören. Man könnte also außer den reinen Komponenten die Existenz von vier Molekülarten, die sich kristallbildend betätigen, also von vier Zn–Cu-Verbindungen annehmen. Die chemische Formel dieser Molekülarten ist aber ohne weiteres nicht anzugeben. Alle Formeln, welche in das Konzentrationsgebiet der Mischkristallreihe fallen, sind für die betreffende Verbindung von vornherein möglich. Um hier etwas weiter zu kommen, hat man die Abhängigkeit verschiedener Eigenschaften von der Zusammensetzung in der Mischkristallreihe studiert. Weist eine derselben ein Maximum oder Minimum auf, so ist man geneigt, die entsprechende Zusammensetzung als die der Molekülart, die hauptsächlich das Raumgitter besetzt, anzusprechen. Die Abwesenheit eines solchen singulären Punktes auf den Eigenschaftskurven der Mischkristallreihe spricht aber nicht gegen die Existenz einer Molekülart, welche gewissermaßen als Lösungsmittel der Mischkristallreihe zugrunde liegt.

Wer atomistische Anschauungen der Auffassung der Zustandsänderungen nicht zugrunde zu legen wünscht, kann natürlich, ohne Hypothese zu machen, die Existenz erwiesener Mischkristallreihen behaupten, darf aber nicht behaupten, daß beim Aufbau der Mischkristallreihen sich ausschließlich die Moleküle der Komponenten beteiligen.

Man darf also vier Verbindungen des Zn mit Cu annehmen, kann aber für keine derselben die Formel mit Sicherheit angeben. Für die Formel Cu_2Zn_3 hat man angeführt, daß dieselbe sehr nahe die eine Grenze der Mischungslücke $\beta + \gamma$ angibt, und daß diese

Grenze unabhängig von der Temperatur ist, während die Grenzen der anderen Mischkristallreihen sich mit der Temperatur ändern.

Für die Formel CuZn wird angeführt, daß eine Legierung mit nahezu 50% Cu ein größeres elektrisches Leitvermögen hat, als die Legierungen benachbarter Zusammensetzung. Auch hat die Lösungsgeschwindigkeit des Zn und des Cu beim Behandeln der Legierungen mit verdünnten Säuren bei etwa 50% Cu ihre kleinsten Werte. Nimmt man die Formel CuZn an, so muß man der Verbindung in den β-Kristallen einen erheblichen Dissoziationsgrad zuschreiben, da ihnen bei der Abkühlung durch den an Cu gesättigten β-Mischkristall Zn entzogen wird.

Zur Entscheidung solcher Fragen wären wohl Untersuchungen über die Schmelzwärme heranzuziehen. Wenn die molekulare Entropieänderung für Metallverbindungen denselben Wert wie für die reinen Metalle haben sollte, so wäre auf dieser Grundlage die Molekulargewichtsbestimmung und damit auch die Ermittelung der Formel der das Raumgitter hauptsächlich besetzenden Molekülart möglich.[1]

11. Kupfer—Aluminium.

Das Zustandsdiagramm der Cu-Al-Legierungen ist mehrfach bearbeitet worden. Carpenter und Edwards[2] sowie Curry[3] haben geglaubt, daß auch bei diesen Legierungen, und zwar den kupferreichen, mehrere Reaktionen in den kristallisierten Legierungen auftreten. Eine sorgfältige Untersuchung Gwyers[4], welcher der Verfasser Schritt für Schritt gefolgt ist, hat dieselben aber nicht bestätigen können. Da die Untersuchung Gwyers eine volle Übereinstimmung des mikroskopischen Aufbaues und der thermischen Vorgeschichte dieser Legierungen ergeben hat, und Carpenter und Edwards ihre Beobachtungen zum Teil nicht richtig gedeutet haben, so werden im folgenden nur die Resultate von Gwyer berücksichtigt werden.

Aus den kupferreichsten Schmelzen scheiden sich Mischkristalle aus, Fig. 168. In den Legierungen mit 91.5 bis 88.5% Cu ist der gesättigte Mischkristall dieser Reihe von einer einheitlichen Masse *B*, nicht von einem Eutektikum, umgeben. Hieraus folgt, daß die

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* 85, 273 (1913).
[2] *Proc. Inst. Mech. eng.* 1907, 57.
[3] *Journ. phys. Chem.* 11, 425 (1907).
[4] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 57, 113 (1908).

Kurve des Beginns der Kristallisation BC die unter ihr liegende des Endes der Kristallisation im Punkte B schneidet. Diese Le-

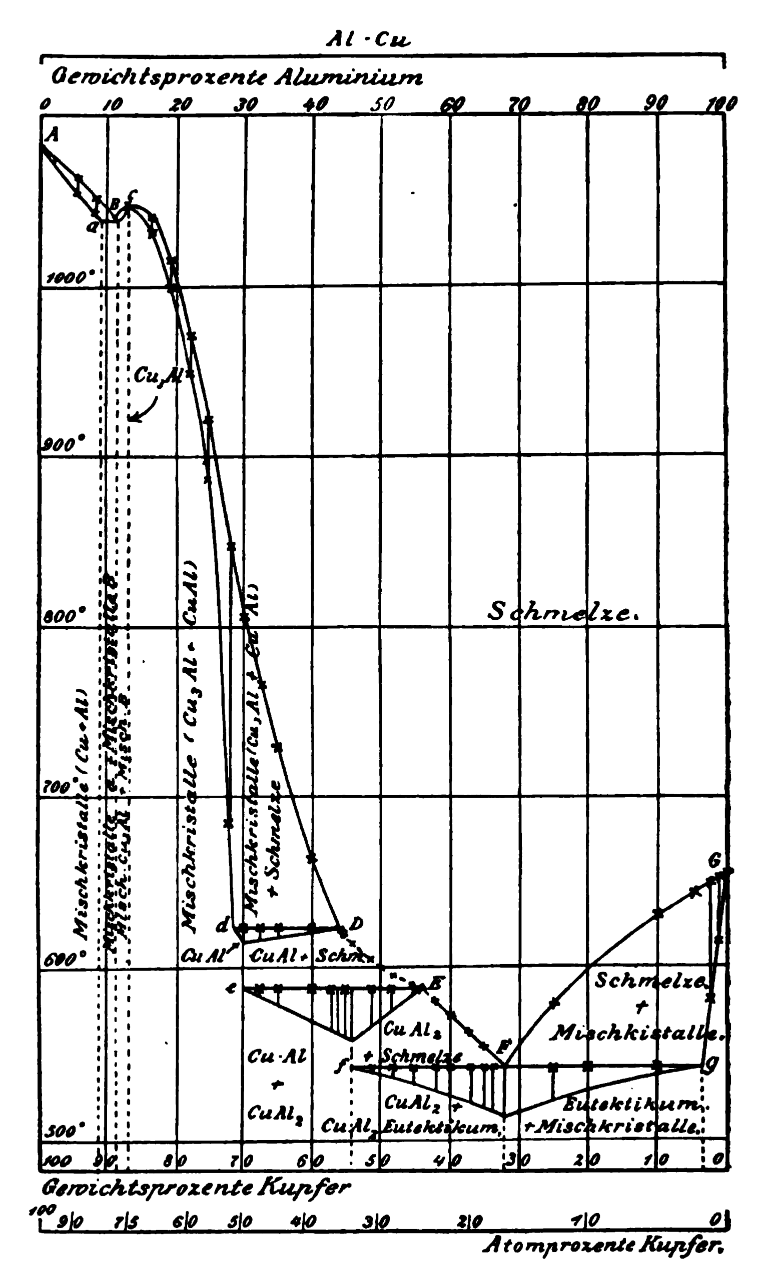


Fig. 163.

gierungen werden bei 6stündigem Erhitzen auf 800° nicht homogen. In ihnen sind zwei Kristallarten, *a* und die sie umgebende homogene Grundmasse *B*, zu unterscheiden. Die Legierungen von 100 bis 91.5% Cu sowie die von 88.5 bis 71% Cu werden durch Erhitzen auf 800° ganz homogen, wenn sie nicht schon nach ihrer Kristallisation aus in und unter sich homogenen Kristalliten bestehen. Die Farbe der Legierungen mit 88.5 bis 71% Cu ändert sich allmählich von goldgelb bis silberweiß.

Bei der Temperatur der Horizontalen *Dd* reagiert der gesättigte Mischkristall *d* mit der Schmelze *D*, indem er die Kristallart CuAl bildet. Diese Reaktion verläuft wegen Umhüllung von *d* mit CuAl langsam, wird aber in der Legierung mit 70% Cu in 30 Stunden bei 600° fast vollständig. Beim Überschreiten der Linie *DE* scheidet sich die Kristallart CuAl primär aus der Schmelze ab, um bei der Temperatur der Horizontalen *eE* mit der Schmelze *E* die Kristallart $CuAl_2$ zu bilden.

Der mikroskopische Aufbau der Legierungen ist aus dem Zustandsdiagramm abzulesen. Ihrer Struktur nach sind sieben Legierungsreihen zu unterscheiden. Nach langem Erhitzen auf 600° bestehen die Legierungen mit 70 bis 54% Cu nur aus den beiden Kristallarten CuAl und $CuAl_2$, während sie bei gewöhnlicher Abkühlung noch Reste des Mischkristalls *d* und dementsprechend kleine Mengen des Eutektikums *F* enthalten. Nach hinreichend langsamer Abkühlung oder nach Wiedererhitzen auf 600° während 60 Stunden haben sie fast den normalen Aufbau, indem die Legierungen zwischen 71.5 und 70% Cu aus den beiden Kristallarten *d* und CuAl und zwischen 70 und 54% Cu aus CuAl und $CuAl_2$ bestehen.

12. Kupfer–Nickel.

Cu und Ni sind sowohl im flüssigen als auch im kristallisierten Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar.[1] Das Zustandsdiagramm gibt Fig. 164 wieder. Bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit finden sich in den Legierungen zwei Arten von Kristalliten verschiedener Zusammensetzung: die anfänglich gebildeten nickelreichen, umgeben von einer kupferreicheren Grundmasse. Häufig ist zu erkennen, daß der Nickelgehalt an der Grenze beider Kristallarten sich allmählich ändert. Bei langsamerer Abkühlung verwischen sich diese Konzentrationsunterschiede, und

[1] Guertler u. Tammann, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **52**, 25 (1907).

nach längerem Erhitzen auf eine Temperatur nicht weit unterhalb der Kurve des Endes der Kristallisation verschwinden sie vollständig.

Die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit des Ni wird durch Cu erniedrigt. Die Kurve dieser Umwandlung schneidet die Parallele zur Konzentrationsachse für die Temperatur von 20° bei etwa 55 % Ni. Infolgedessen sind bei dieser Temperatur die Legierungen von 0 bis etwa 55 % Ni nicht magnetisierbar, während die Ni-reicheren Legierungen noch magnetisierbar sind. Die Wiederkehr der Magnetisierbarkeit tritt beim Abkühlen regelmäßig etwa 20° tiefer ein, als die Magnetisierbarkeit beim Erhitzen verschwindet, was wohl auf eine Unterkühlung bei der mit der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit verbundenen Umwandlung deutet.

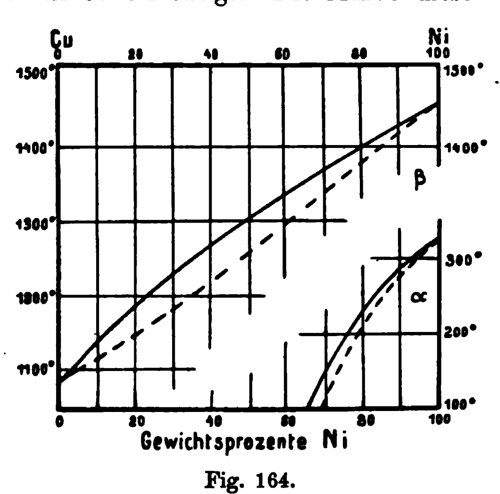


Fig. 164.

Bei gewöhnlicher Temperatur bestehen also die Ni–Cu-Legierungen aus zwei Reihen von Mischkristallen, den nicht magnetisierbaren, deren Moleküle in dem Raumgitter des Cu und β-Ni geordnet sind, und den magnetisierbaren, deren Moleküle im Raumgitter des magnetisierbaren α-Ni angeordnet sind. Dementsprechend müßten die Eigenschaften jeder Reihe sich durch je eine Kurve darstellen lassen, die sich bei der Konzentration der Grenze beider Mischkristallreihen schneiden. In der Tat haben Feussner und Lindeck[1] gefunden, daß sich sowohl das elektrische Leitvermögen als auch die Thermokraft in Abhängigkeit von der Konzentration durch je zwei Kurven wiedergeben lassen, deren Schnittpunkte angenähert bei 50 bzw. 45 % Nickel liegen. Daß die Grenze der beiden Legierungsreihen, die auf Grund ihrer Magnetisierbarkeit bestimmt wurde, von diesen Grenzen etwas abweicht, ist wohl der nicht hinreichenden Homogenität der Legierungen, die auf ihre Magnetisierbarkeit hin untersucht wurden, zuzuschreiben.

[1] *Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt* 2, 1895 (vgl. *Ann. d. Phys.* 32, Taf. 11, 1910).

13. Kupfer–Silber.

Die Cu-Ag-Legierungen sind von Heycock und Neville[1], Friedrich und Leroux[2] und Lepkowski[3] untersucht worden. Die beiden Metalle sind in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischbar, im Kristallzustande nimmt aber Ag nur bis zu 4.5 % Cu und Cu nur bis zu 5.5 % Ag auf (Fig. 165). Eine Silber-Kupfer-Verbindung scheidet sich nicht aus. Das feinkörnige Eutektikum enthält 28 % Cu. Bei gewöhnlicher Abkühlung findet sich in der Legierung mit 1 % Ag noch etwas Eutektikum und in der Legierung mit 3 % Cu ebenfalls. Erhitzt man aber die Ag-reichen und die Cu-reichen Legierungen längere Zeit, bis zu 80 Stunden, auf 700°, so diffundiert der im Eutektikum vorhandene Ag-Rest in die Kupferkristalle und der Cu-Rest in die Ag-Kristalle. Nach 80stündigem Erhitzen enthalten schließlich die Ag-Kristalle 4.5 % Cu und die Cu-Kristalle 5.5 % Ag. Die bei gewöhnlicher Abkühlung gebildeten Mischkristalle sind aber erheblich Cu- bzw. Ag-ärmer als die der lange erhitzten Legierungen. Da durch lange Erhitzung sich die Zusammensetzung der primär gebildeten Mischkristalle ändert, so wird das auch für die Komponenten des Eutektikums zutreffen. Dadurch würde die Zusammensetzung des Eutektikums sich ein wenig verschieben und die eutektische Temperatur etwas ansteigen.

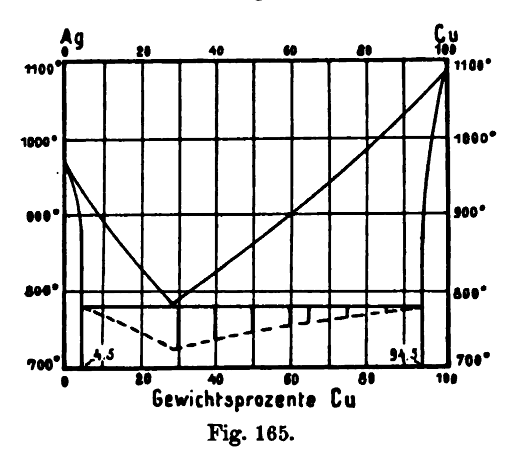


Fig. 165.

14. Kupfer–Gold.

Für diese beiden Metalle ist vollständige Mischbarkeit im flüssigen und festen Zustande von Kurnakow und Žemčužny[4] festgestellt worden. Die Kurve des Beginns der Kristallisation hat ein deutlich ausgesprochenes Minimum, in dem sie von der des Endes

[1] *Phil. Trans.* 189 A, 25 (1897).
[2] *Metallurgie* 4, 297 (1907).
[3] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 59, 285 (1908).
[4] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 54, 149 (1907).

der Kristallisation berührt wird (Fig. 166). Bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit sind die Kristallite der erstarrten Legierungen durchaus nicht homogen. In den Legierungen von 0 bis 82 % Au ist der Kern der Kristallite kupferreicher als die Randschichten, in den Legierungen mit 82 bis 100 % Au ist diese ungleichmäßige Verteilung die umgekehrte. Der Grund hierfür ist aus dem Diagramm abzulesen. Aus den Cu-reichen Schmelzen scheiden sich zuerst Mischkristalle aus, die Cu-reicher als die Schmelze sind, und wegen nicht hinreichend schneller Diffusion des Goldes in diese Mischkristalle reichert sich das Gold in den Resten der Schmelze an. Bei der Kristallisation der goldreichen Schmelzen liegen die Verhältnisse umgekehrt, der Kern des Schichtkristalls ist daher am goldreichsten. Durch Erhitzen der Legierungen können die Schichtkristalle homogenisiert werden.

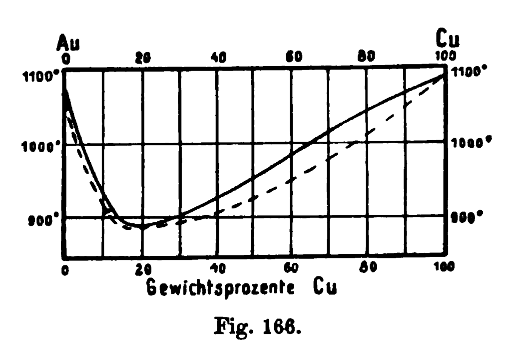


Fig. 166.

15. Gold–Silber.

Auch Gold und Silber sind im flüssigen und im kristallisierten Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar. Die Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation gibt das Zustandsdiagramm Fig. 167 wieder.[1] Bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit bestehen die Legierungen aus Schichtkristallen, deren Goldgehalt von innen nach außen etwas abnimmt, doch ist der Unterschied hier viel kleiner als bei den Cu-Ni- und Au-Cu-Legierungen. Ein Ätzmittel, das die Struktur der Ag-Au-Legie-

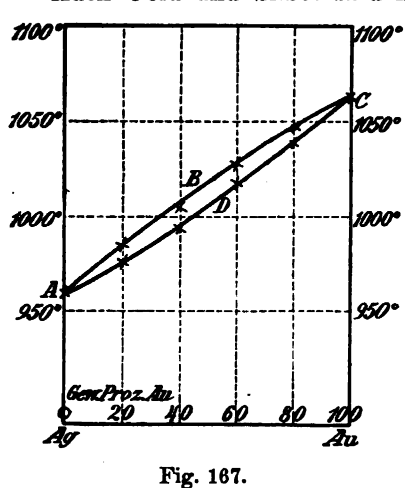


Fig. 167.

[1] Jänecke, *Metallurgie* 8, 599 (1911) und Raydt, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 75, 58 (1912).

rungen mit mehr als 80 % Au zu erkennen erlaubt, ist bisher nicht gefunden worden. Durch schwache Deformation dieser Legierungen treten aber auf den Schliffflächen die Gleitlinien in den einzelnen Kristalliten sehr schön hervor, so daß man infolge der so entstehenden Schraffierung die Umrisse der Kristallite erkennen kann.

16. Blei–Zinn.

Kühlt man kleinere Mengen von flüssigen Pb–Sn-Legierungen in gewöhnlicher Weise ab, so kristallisiert aus den flüssigen Mischungen von 0 bis 65 % Sn zuerst ein Sn-armes Pb (mit etwa 2 bis 4 % Sn) und aus den flüssigen Mischungen von 65 bis 100 % Sn ein sehr Pb-armes Sn (mit weniger als 0.4 % Sn). Wenn dann durch die Pb- bzw. Sn-Abscheidung der flüssige Rest die eutektische Konzentration 65 % Sn angenommen hat, so kristallisiert er eutektisch in kleinen Kristalliten von Sn-armem Pb und sehr Pb-armem Sn. Bei 160° wandelt sich dann die aus den Schmelzen gebildete γ-Form des Sn unter geringer Volumenänderung in die β-Form um. Diese Umwandlung macht sich bei größeren Mengen der Legierungen durch ein eigentümliches Geräusch bemerkbar. Infolge derselben wird jedenfalls das Gefüge der Legierungen, die als Weichlot so häufig Anwendung finden, gelockert. Will man bei möglichst tiefer Temperatur löten, um die zu verbindenden Stücke nicht zu hoch zu erhitzen, so empfiehlt sich die Anwendung der eutektischen Legierung, die bei 181° schmilzt. Wenn es hierauf, wie in der Regel, nicht ankommt, so können auch die billigeren Pb-reicheren Legierungen verwandt werden, in denen die Lockerung durch die Umwandlung des Sn entsprechend dem geringeren Sn-Gehalt abnimmt.

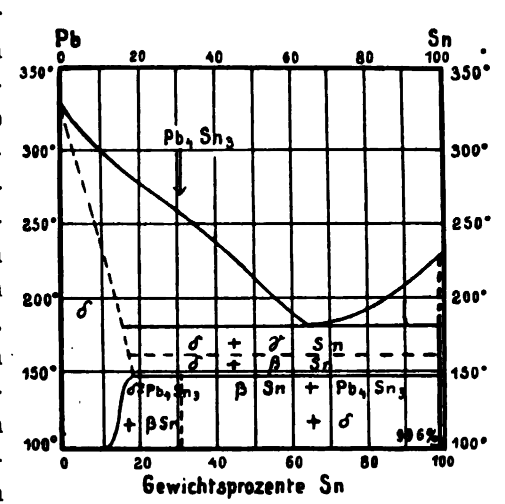


Fig. 168.

Bei sehr langsamer Abkühlung[1] nehmen aber die Pb-Kristalle erheblich mehr Sn auf als bei schneller Abkühlung, und außerdem bildet sich aus dem Mischkristall mit 18 % Sn und dem mit 99.6 % Sn langsam eine Verbindung, welcher vielleicht die Formel Pb_4Sn_3 zukommt (Fig. 168).

17. Magnesium–Aluminium.

Die Aluminium-reicheren Legierungen bilden mit Zn-Zusätzen die als „Magnalium" bezeichneten Legierungen. Die Magnesium-reichen Legierungen werden als Leichtmetall von bemerkenswerter Festigkeit benutzt. Das Zustandsdiagramm[2], Fig. 169, lehrt, daß sich aus den Schmelzen eine Verbindung Al_3Mg_4 ausscheidet, und daß diese Verbindung mit Al eine Reihe von Mischkristallen bildet, indem ihre Kristalle bis 20 % Al aufnehmen können. Die Mischkristalle kristallisieren in einem sehr kleinen Temperaturintervall; auf den betreffenden Abkühlungskurven finden sich nur Haltepunkte. Entsprechend ihrer Kristallisation bestehen die Legierungen mit 35 bis 55 % Mg aus homogenen Kristalliten, während die Mg-ärmeren aus primär gebildetem Al (häufig in Form hexaedrischer Skelettkristallite) und dem gesättigten Mischkristall mit 35 % Mg bestehen. Diesem gesättigten Mischkristall der Grundmasse der Legierungen mit 0 bis 35 % Mg könnten noch sehr geringe Mengen Al_3Mg_4 in eutektischer Verteilung beigemengt sein. Die Legierungen mit mehr als 55 % Mg bestehen entweder aus der primär gebildeten Verbindung oder aus primär gebildetem Mg, welches häufig in hexagonalen Sternen auftritt; beide sind von dem Eutektikum $Mg + Al_3Mg_4$ umgeben.

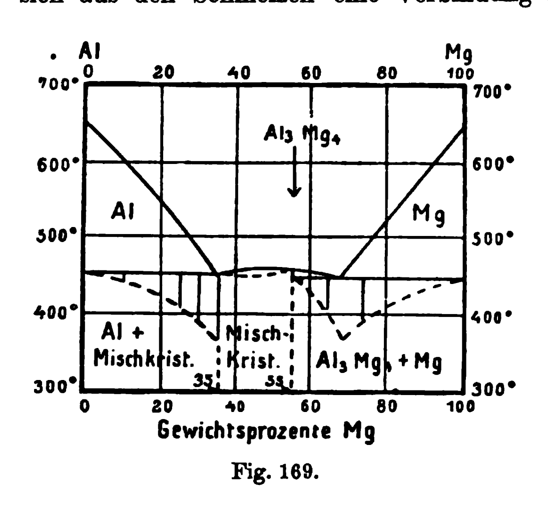


Fig. 169.

[1] Rosenhain u. Tucker, *Phil. Trans.* 209 A, 89 (1908).
[2] Grube, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 45, 225 (1905).

18. Nickel–Chrom.

Die nickelreichen Legierungen zeichnen sich durch Festigkeit, die noch bei 500° eine erhebliche ist, und durch Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe aus. Ni–Cr-Draht hat sich als Ersatz des bald brüchig werdenden Nickels für elektrische Widerstandsöfen bewährt. Im flüssigen Zustande sind die beiden Metalle in allen, im Kristallzustande fast in allen Verhältnissen mischbar; die Mischungslücke reicht von höchstens 40 bis 45% Ni. Die Legierung mit 42% Ni hat eine ausgesprochen eutektische Struktur. Das Zustandsdiagramm[1], Fig. 170, gibt einen Überblick über diese Verhältnisse. Von 0 bis 25% Cr bestehen die Legierungen auch nach gewöhnlicher Abkühlung aus fast homogenen Mischkristallen. Bei höherem Cr-Gehalt ist der Kern der Schichtkristalle deutlich nickelreicher als die Randschichten. In den Legierungen mit mehr als 60% Cr ist dagegen der Kern der Kristallite Cr-reicher.

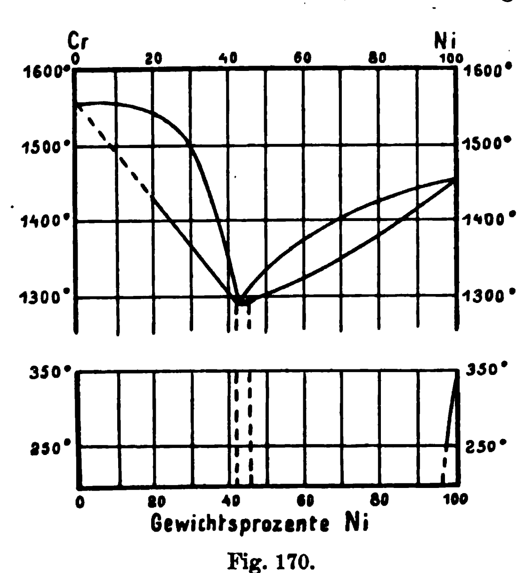


Fig. 170.

Durch einen Cr-Gehalt von 2% wird die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit beim Ni von 336° auf 240° erniedrigt; die Legierung mit 10% Cr ist auch bei Zimmertemperatur nicht mehr merklich magnetisierbar und wird es auch nicht in flüssiger Luft.

19. Kobalt–Chrom.

Aus fast allen flüssigen Mischungen des Co und Cr kristallisieren Mischkristalle[2] (Fig. 171). Wenn in dieser Reihe von Mischkristallen zwischen 45 bis 50% Cr eine Mischungslücke auftritt, so ist die-

[1] Voss, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 57, 34 (1908).

[2] Lewkonja, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 59, 325 (1908).

selbe jedenfalls sehr klein. Auf die Existenz einer Mischungslücke scheint die Struktur der Legierung mit 50% hinzuweisen, die einer eutektischen sehr ähnlich ist. Diese Struktur kann aber auch durch eine bei 1220° in den Legierungen von 40 bis 90% Cr sich abspielende Reaktion hervorgerufen sein. Die Reaktion macht sich durch sehr kleine Haltepunkte auf den Abkühlungskurven und durch das Auftreten eines bei elektrolytischer Ätzung weniger angreifbaren Strukturelementes bemerkbar. Wahrscheinlich zerfallen bei dieser Reaktion die Mischkristalle mit 40 bis 90% Cr in einen Cr-reichen Mischkristall mit etwa 90% Cr und einen Co-reichen mit 30 bis 40% Co. Da die Reaktion nicht zu Ende verläuft, so können auch die Zusammensetzungen der beiden bei der Reaktion entstehenden Mischkristalle nicht näher angegeben werden.

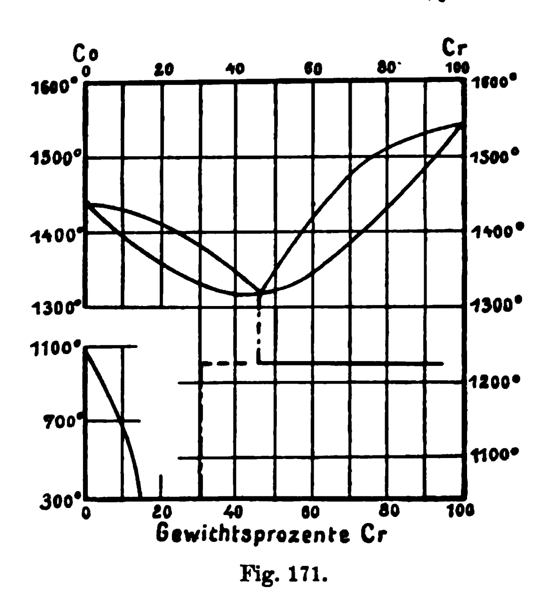


Fig. 171.

Die Co–Cr-Legierungen mit 10 bis 33% Cr besitzen beachtenswerte Eigenschaften: 1. sind sie gegen die Wirkung von Säuren bei gewöhnlicher Temperatur sehr widerstandsfähig, 2. zeichnen sie sich durch hohe Zug- und Druckfestigkeit aus, und 3. nimmt die Festigkeit der Legierungen mit steigender Temperatur nicht so stark ab wie bei anderen metallischen Stoffen.

In folgender Tabelle sind einige Festigkeitseigenschaften der Kobalt–Chrom-Legierungen bei 720° zusammengestellt.

Tabelle 31.

Zusammensetzung der Legierung Kobalt	Chrom	σ_S Elastizitätsgrenze in kg pro	σ_B Reißfestigkeit 1 qcm	Dehnung in % der Stablänge	Querschnittsverminderung in %
75%	25%	2810	4490	21.0	26
70	30	4590	6510	8.6	22

Bei 720° übertrifft also die Elastizitätsgrenze und die Reißfestigkeit einer Legierung mit 30% Cr die Werte dieser Eigenschaften vieler Konstruktionsmaterialien bei 20°.

Über die Magnetisierbarkeit und den Verlust dieser Eigenschaft gibt die folgende Tabelle Auskunft:

Tabelle 32.

Gehalt an Cr	Intensität der Magnetisierung	Verlust der Magnetisierbarkeit
0%	15.71	1056
10	22.5	686
15	33.8	300
20	5.3	—
25	0.2	—

In flüssiger Luft wurde die Legierung mit 25% Cr sehr deutlich stärker magnetisierbar; die Legierungen mit 30 und 40% wurden aber auch in flüssiger Luft nicht merklich magnetisierbar.

20. Antimon–Cadmium.

Das Verhalten der Schmelzen dieser beiden Metalle bei ihrer Kristallisation ist deshalb von Interesse, weil die Kristallisation der Schmelzen mit 70 bis 30% Sb auf zweierlei Weise erfolgen kann. Spontan entstehen aus ihnen primär oder sekundär die instabilen Kristalle der Verbindung Sb_2Cd_3, die sich bei langsamer Abkühlung zwischen 400° und 200° in die Kristalle der stabileren Verbindung SbCd unter erheblicher Wärmeentwicklung und Abspaltung einer Cd-reichen Schmelze umwandeln. Impft man aber die Schmelzen jener Zusammensetzungen mit den Kristallen der Verbindung SbCd, so kristallisiert aus ihnen die Verbindung SbCd, und die Bildung der Kristalle Sb_2Cd_3 tritt nicht ein.

Fig. 172 stellt den Verlauf der Kristallisation nach den Beobachtungen von Treitschke[1] für die Sb–Cd-Schmelzen dar, wenn sich in ihnen die Kristallisationszentren der Verbindung SbCd entweder spontan in den Schmelzen mit 0 bis 30% Sb bilden, oder wenn in den Schmelzen von 30 bis 70% Sb nach Impfen mit Kristallen der Verbindung SbCd diese wachsen. Die Verbindung SbCd kristallisiert in langen Nadeln, deren Zusammensetzung durch die

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **50**, 217 (1906). Kurnakow u. Konstantinow (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* **58**, 12 [1908]) sind zu denselben Resultaten gelangt.

Tatsachen bestimmt ist, daß die primäre Kristallisation bei 51 $^0/_0$ Sb bei konstanter Temperatur verläuft und die Zeitdauer der Kristallisation des Eutektikums *D* bei 51 $^0/_0$ Sb verschwindet. Das Eutektikum *B* besteht aus Sb und SbCd und das Eutektikum *D* aus SbCd und Cd.

Durch das Auftreten einer instabileren Kristallart an Stelle von SbCd müßten die Temperaturen der beiden eutektischen Punkte

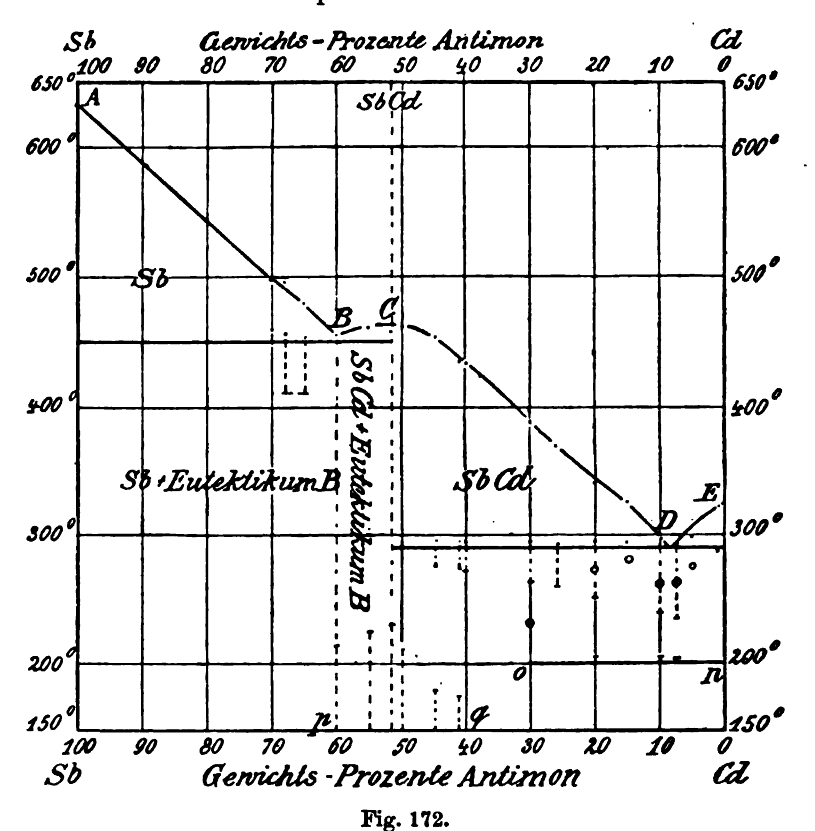


Fig. 172.

erniedrigt werden. Das trifft auch zu, wenn die Schmelzen mit 70 bis 30 $^0/_0$ Sb spontan kristallisieren. Da ferner die Kurve des Beginns der spontan sich bildenden Antimon-Cadmium-Verbindung ein Maximum hat, dessen Lage nahezu der Zusammensetzung Sb_2Cd_3 entspricht, Fig. 173, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die instabile Kristallart diese Zusammensetzung und nicht die Zusammensetzung SbCd hat. Diese Verbindung bildet mit Sb eine Reihe Mischkristalle von 41 bis 53 $^0/_0$ Sb; denn die betreffenden Legierungen, die nach

ihrer Kristallisation zur Vermeidung der Bildung von SbCd-Kristallen abgeschreckt werden, bestehen aus je einer Art mikroskopisch kleiner Kristallite. Wenn die Legierungen, in denen spontan die instabilen Mischkristalle entstanden sind, nicht abgeschreckt werden, so tritt in ihnen eine Wärmeentwicklung bei den in Fig. 173 durch Kreuze bezeichneten Temperaturen ein, und in den Kristalliten der Mischkristalle bilden sich kleine Polyeder, die voneinander durch Cd-

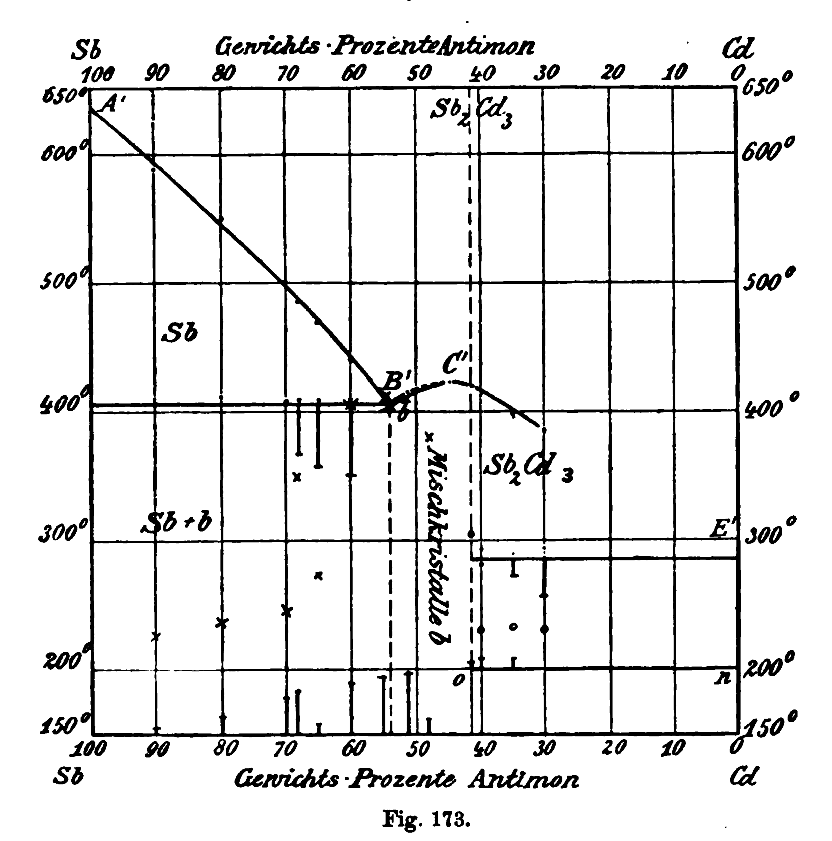


Fig. 173.

reichere Schichten getrennt sind. In den vollständig kristallisierten Legierungen mit weniger als 40% Sb treten in ziemlich regelloser Weise schwache Wärmeentwicklungen auf, deren Ursache nicht festgestellt werden konnte. Bei der Kristallisation der Sb-Zn-Schmelzen hat Žemcžužny[1] ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet.

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **49**, 384 (1906).

21. Zinn–Antimon.

Das Zustandsdiagramm der Sn-Sb-Legierungen ist mehrfach untersucht worden. Im folgenden wird nur die von R. S. Williams[1] unter Leitung des Verfassers ausgeführte Bearbei-

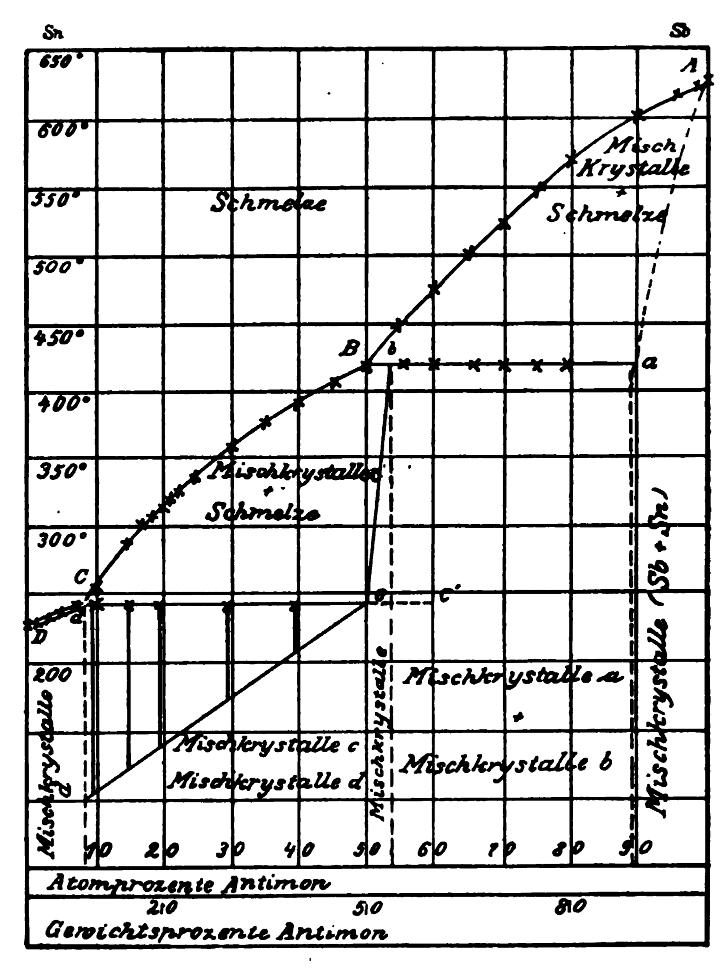


Fig. 174.

tung berücksichtigt werden, da sie eine hinreichende Übereinstimmung zwischen den thermischen Erscheinungen und der Struktur der Legierungen ergeben hat. Das Zustandsdiagramm Fig. 174 bringt zum Ausdruck, daß Sb und Sn sich im flüssigen Zustande in allen

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 55, 14 (1907).

Verhältnissen mischen und miteinander drei Reihen von Mischkristallen bilden. Die Grenzen dieser Reihen sind 0 und 8, 49.8 und 52.8 und 90 und 100 Gew.-Proz. Sb. Die Mischkristalle von 49.8 bis 52.8 % Sb sind als Mischkristalle der Verbindung SnSb mit überschüssigem Sb aufzufassen. Sie kristallisieren in gut ausgebildeten Würfeln.

Die Sb-reichen Mischkristalle reagieren bei 420° mit der Schmelze *B* unter Bildung des gesättigten Mischkristalls *b*. Hierbei tritt aber allseitige Umhüllung der Nadeln der Sb-reichen Mischkristalle *a* durch Schichten des Mischkristalls *b* ein. Infolgedessen wird bei 420° die Reaktion nicht vollständig, und ein Rest kristallisiert noch bei 243°. Erhitzt man aber die Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen *b* und *a* liegt, 16 Stunden auf 360°, so diffundiert das Sn der Schmelzreste durch die Schichten der umhüllenden *b*-Kristalle in die Sb-reichen Mischkristalle, und die Reaktion wird vollständig. Die Legierungen bestehen dann aus den beiden Kristallarten *b* und *a*, und bei 243° findet in denselben keine Wärmeentwicklung mehr statt. Die Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen *B* und *b* liegt, enthalten nach normaler Abkühlung ihrer Schmelzen wenig *a* und wenig des Gemenges der Kristallarten *d* und *c*. Durch längere Erwärmung auf 360° werden sie vollständig homogen.

Die Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen die Punkte *c* und *d* fällt, bestehen aus zwei Kristallarten, der Verbindung SnSb (*c*) und dem Sn-reichen Mischkristall *d*, die Sn-reichsten mit weniger als 8 % Sb aus homogenen Kristalliten.

Zwischen 10 und etwa 80 % Sn soll nach den Angaben von Gallagher[1] noch eine schwache Wärmeentwicklung bei 313° bis 319° stattfinden. Nach Konstantinow und Smirnow[2] findet dieselbe in den homogenisierten Legierungen nur zwischen 50 und 80 % Sn bei 319° statt. Dementsprechend sollte sich bei 319° aus SnSb und der Schmelze mit etwa 80 % Sn die Verbindung Sb_2Sn_3 bilden.

Schmilzt man Sn und Sb im engen Glasrohr in der Weise zusammen, daß man zuerst das dichte Sn und dann das weniger dichte Sb einführt, so gelingt es zuweilen, ein ziemlich gleichförmiges Konzentrationsgefälle vom Sb zum Sn herzustellen. Auf einem Schliff parallel der Achse des erhaltenen Zylinders überblickt man

[1] *Journ. of. phys. Chem.* **10**, 93 (1906).

[2] *Ber. Petersb. Polytechn. Inst.* **15**, 141, (1911).

dann die ganze Reihe der nach dem Diagramm von Williams möglichen Strukturen vom Sb bis zum Sn. Diese von Le Chatelier herrührende Methode hätte für die Ausarbeitung von Schnittdiagrammen der Dreistoffsysteme erhebliche Bedeutung, wenn es mit einiger Sicherheit gelingen würde, genügend gleichförmige Konzentrationsgefälle in den Schmelzen herzustellen.

Die Legierung mit 8 bis 9 % Sb, das Britanniametall, ist erheblich härter als Sn, aber noch formbar. Die Legierung mit 20 % Sb, welche in der weicheren Grundmasse des Sn-reichen Mischkristalls *d* die harten Würfel der Verbindung SnSb enthält, wird zu möglichst reibungsfreien Achsenlagern verwandt. Auch die Sb–Pb-Legierungen, in denen ebenfalls harte Sb-Kristallite in ein weiches Polster von Pb, oder richtiger von Eutektikum Pb–Sb eingelagert sind, dienen zu diesem Zweck.

G. Die Eigenschaften binärer Legierungen.

1. Das spezifische Volumen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Wie man für den Wärmeinhalt der Mischungen zweier Stoffe Flächen konstruieren kann, welche die Abhängigkeit des Wärmeinhaltes von der Zusammensetzung und der Temperatur darstellen, so kann man auch ebensolche Flächen für das spezifische Volumen erhalten. Die Flächen des Wärmeinhaltes und des spezifischen Volumens müssen einander sehr ähnlich sein, denn die Projektionen ihrer Diskontinuitäten und Kanten auf die Temperatur-Zusammensetzungsebene müssen für dasselbe Stoffpaar identische Zustandsdiagramme ergeben (S. 23, 138 u. 165). Man muß also durch Messungen des spezifischen Volumens einer bestimmten Mischung in Abhängigkeit von der Temperatur zu ganz ähnlichen Resultaten, wie durch die Bestimmung einer Abkühlungskurve gelangen. Man wählt die Bestimmung der Abkühlungskurve aber deshalb, weil dieselbe, besonders bei höherer Temperatur, ungleich leichter auszuführen ist, als die der Kurve des spezifischen Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wenn ein thermischer Effekt auf den Abkühlungskurven zweifelhaft ist, so wird derselbe häufig durch Bestimmung der Volumenisobare kontrolliert. Es gibt nämlich zahlreiche Umwand-

lungspunkte mit sehr kleinen Änderungen des Wärmeinhaltes, denen recht erhebliche Änderungen des Volumens entsprechen.

Die Bestimmung der Volumenisobaren der Stoffe und ihrer Mischungen stößt besonders bei höheren Temperaturen auf große technische Schwierigkeiten. Aber auch die Bestimmung der Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Zusammensetzung der Legierungen ist eine Aufgabe, die schwer mit großer Genauigkeit auszuführen ist. Denn bei der Kristallisation und erst recht bei Umwandlungen entstehen Zwischenräume zwischen den Kristalliten des Konglomerates, die von erheblichem Einfluß auf das spezifische Volumen sind. Durch Hämmern und Pressen können diese Zwischenräume wohl geschlossen werden, aber infolge der durch die Bearbeitung verursachten Deformationen der Kristallite des Konglomerates bilden sich, vor allem durch Entstehung von Zwillingslamellen, neue Hohlräume. Es kann also auch für duktile Metalle das spezifische Volumen nur angenähert, mit einem Fehler von etwa $1^0/_{00}$ bestimmt werden.

Das spezifische Volumen eines Konglomerates zweier Arten von Kristalliten, die lückenlos aneinander liegen, muß eine lineare Funktion der Zusammensetzung sein. Bezeichnen x und y die Massen der beiden Arten von Kristalliten, deren spezifische Volumen v_1 und v_2 sind, so folgt nach der Mischungsregel für das spezifische Volumen des Gemenges der beiden Kristallitenarten, wenn sie ohne Zwischenräume aneinander gebracht werden, $v = \frac{x v_1 + y v_2}{x + y}$. Setzt man im Zähler $x = x + y - y$, so ergibt sich

$$v = v_1 + (v_2 - v_1) \frac{y}{x + y}.$$

Da $\frac{y}{x + y}$ die Konzentration bedeutet, so ist zu ersehen, daß das Volumen des lückenlosen Konglomerates eine lineare Funktion der Konzentration ist.

In einer Reihe von Konglomeraten, die aus zwei Kristallarten bestehen, wird also die Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Konzentration durch eine gerade Linie dargestellt. Bei der Bildung von Mischkristallen ist die Volumenänderung bei der Mischung der Komponenten im anisotropen Zustande häufig entweder sehr klein, oder sie verschwindet sogar vollständig. Daher wird das spezifische Volumen einer Reihe von Mischkristallen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung in der Regel ebenfalls durch eine gerade Linie dargestellt oder durch eine Kurve, die sich

von der Geraden nur sehr wenig zu unterscheiden braucht. Die Kurven der Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Konzentration gestatten uns also nicht, zu unterscheiden, ob die Konglomerate aus Mischkristallen oder aus den Kristalliten der reinen Komponenten bestehen. Ebensowenig können wir aus ihnen die Grenzen der Mischungslücken im Kristallzustande entnehmen. Da die Volumenänderungen beim Zusammentreten der Komponenten zu einer Verbindung in der Regel ungleich größer sein werden, ist es wohl möglich, die Zusammensetzung der eventuell auftretenden Verbindungen auf diesem Wege zu ermitteln. Denn bei der Zusammensetzung der Verbindungen müssen sich zwei Gerade schneiden, nämlich die des Volumens zweier Reihen von Konglomeraten, denen die Kristallitenart der Verbindung gemeinsam ist. Obwohl diese Methode der Bestimmung der Zusammensetzung von Verbindungen sehr einfach und deshalb auch ziemlich sicher erscheint, so hat sie dennoch, auch bei sorgfältiger Ausführung der Bestimmung des spezifischen Volumens, sehr wenig befriedigende Resultate geliefert.

Im folgenden sind die Zusammensetzungen angegeben, bei denen Maey[1] Knicke auf den Linien fand, welche das spezifische Volumen der binären Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung darstellen. Ferner sind die Formeln der wirklich existierenden Metallverbindungen angeführt, deren Zusammensetzung durch die thermische Analyse in Übereinstimmung mit der mikroskopischen Untersuchung festgestellt worden ist.

Maey fand:	Die thermische Analyse ergab:
$SnAg_3$	$SnAg_3$
Au_2Pb_3	Au_2Pb und $AuPb_2$
Au_2Bi_2	Au und Bi bilden keine Verbindung
BiPb oder Bi_2Pb_3	Pb und Bi bilden wahrscheinlich die Verbindung PbBi
FeSb	Fe_3Sb_2 und $FeSb_2$

In fünf Fällen hat die Ermittelung der Zusammensetzung der Verbindung auf Grund des spezifischen Volumens nur einmal das Richtige getroffen.

Bei den Au–Pb-Legierungen ist die Bedingung der Anwendbarkeit der Methode nicht erfüllt. Dieselbe setzt voraus, daß die zu untersuchenden Legierungen aus zwei Kristallitenarten bestehen. Die goldreichen Pb-Legierungen bis zu 55 % Au bestehen aber, wenn sie nicht ganz besonders langsam abgekühlt werden, aus vier Arten von

---

[1] Maey, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **29**, 119 (1899); **38**, 292 (1901).

Kristalliten, Au, Au_2Pb, $AuPb_2$ und Pb.[1] Die Methode muß also in diesem Falle wegen abnormer Struktur der Legierungen zu einem unrichtigen Resultat führen. In den anderen Fällen sind die Gründe für die fehlerhaften Resultate wohl in einer Überschätzung der Genauigkeit der Bestimmungen des spezifischen Volumens zu suchen.

Auch bei den Amalgamen des Na und K hat diese Methode der Ermittelung der Verbindungen auf Grund der Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Zusammensetzung versagt. Die Formeln Maeys stimmen hier ebenfalls nur zum Teil mit den richtigen Formeln überein.

Maey fand:								
$NaHg_6$	$NaHg_5$		$NaHg_2$		$NaHg$			Na_3Hg
Schüller[2] fand:								
		$NaHg_4$	$NaHg_2$	$Na_{12}Hg_{13}$	$NaHg$	Na_3Hg_2	Na_5Hg_2	Na_3Hg
Maey fand:								
KHg_{12}	KHg_{11}			KHg_8	KHg_2	KHg		
Jaenecke[3] fand:								
		KHg_9	K_2Hg_9	KHg_3	KHg_2	KHg		

Es läßt also die Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Zusammensetzung nur in einzelnen Fällen und auch dann nur bei Kenntnis des Zustandsdiagramms und der Struktur der Legierungen die Bestimmung der Zusammensetzung von Verbindungen zu. Die Grenzen von Mischungslücken können auf Grund dieser Abhängigkeit nicht bestimmt werden. Übrigens ist die Entscheidung dieser Fragen nicht mehr nötig, da die Zustandsdiagramme der binären Kombinationen zugänglicher Metalle bekannt sind. Will man die spezifischen Volumen und damit auch die Dichten einer Legierungsreihe erfahren, so wird man nur die spezifischen Volumen der Verbindungen, eventuell auch die der gesättigten Mischkristalle und die der Komponenten zu bestimmen haben, und dann die spezifischen Volumen der Konglomerate, die aus zwei Arten von Kristalliten bestehen, nach der Mischungsregel berechnen.

2. Die Volumen- und Längenänderungen von Konglomeraten bei Änderungen der Temperatur und des Druckes.

Die Wärmeausdehnung eines Kristalles ist im allgemeinen in verschiedenen Richtungen eine verschiedene. Dasselbe wird für die Änderungen der Dimensionen eines Kristalls bei der Wirkung

[1] Vogel, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **45**, 21 (1905).
[2] Schüller, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **40**, 385 (1904).
[3] Jaenecke, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **58**, 249 (1907).

eines hydrostatischen Druckes zutreffen. Nur die Kristalle des regulären Systems ändern bei Änderungen der Temperatur und des Druckes ihre Form in der Weise, daß sie der Ausgangsform ähnlich bleibt, während bei den Kristallen anderer Systeme hierbei kleine Abweichungen von der gegenseitigen Ähnlichkeit auftreten. Kugeln, die aus regulären Kristallen geschliffen sind, würden bei Änderungen der Temperatur und des Druckes Kugeln bleiben, während Kugeln aus hexagonalen und quadratischen Kristallen in Rotationsellipsoide und solche aus rhombischen, monoklinen und triklinen Kristallen in dreiachsige Ellipsoide übergehen würden.

Hieraus folgt, daß in einem Konglomerat, bestehend aus Kristalliten eines regulär kristallisierenden Stoffes, bei Änderungen der Temperatur und des Druckes keine Spannungen auftreten werden, während in Konglomeraten, die aus Kristalliten eines nicht regulär kristallisierenden Stoffes aufgebaut sind, Spannungen auftreten müssen. Wenn das Konglomerat aus zwei Arten von Kristalliten besteht, so werden, falls dieselben nicht regulärer Art sind und außerdem nicht gleiche Wärmeausdehnungen und gleiche Kompressibilitäten besitzen, bei Druck- und Temperaturänderungen Spannungen entstehen.

Es fragt sich nun, ob diese Spannungen erheblich sind, und ob und unter welchen Umständen sie Beträge erreichen können, welche die untere Elastizitätsgrenze überschreiten. Die Beantwortung dieser Frage wird auch für die Deutung der Wärmeausdehnung und der Kompressibilität von Konglomeraten in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung von Bedeutung sein.

Erwärmt man einen Stab, bestehend aus einer Art von Kristalliten des r e g u l ä r e n Systems, dessen Enden irgendwie fixiert sind, so übt derselbe infolge der Ausdehnung bei der Erwärmung einen Druck p auf die ihn fixierenden Streben aus. Der Druck steht zu der Wärmeausdehnung $\frac{1}{l}\frac{dl}{dT}$ und der linearen Kompressibilität $\frac{1}{l}\frac{dl}{dp}$ des Stabes, wenn $\varDelta T$ die Temperatursteigerung bedeutet, in der Beziehung:

$$-\frac{\frac{dl}{dT}}{\frac{dl}{dp}}\varDelta T = p. \tag{1}$$

Nimmt man an, daß die Wärmeausdehnung, die lineare Kompressibilität und auch die untere Elastizitätsgrenze p_0 von der

Temperatur unabhängig sind, so würde sich die Temperatursteigerung, die zur Erreichung von p_0 nötig wäre, für Cu und Pb zu 1130° bzw. 500° berechnen.

Eine Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze würde also in einem Cu- oder Pb-Stabe, dessen Enden fixiert sind, bei der Erhitzung von 0° bis zur Temperatur der Schmelzpunkte der Metalle nicht eintreten. Nun nimmt die untere Elastizitätsgrenze mit steigender Temperatur ab, und auch die Wärmeausdehnung und die Kompressibilität ändern sich mit der Temperatur. Wenn der Quotient aus der Wärmeausdehnung und der Kompressibilität mit steigender Temperatur sich wenig ändert, die untere Elastizitätsgrenze aber stark sinkt, so könnte es bei höheren Temperaturen infolge von Temperatursteigerungen zu einer Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze und daher zu dauernden Deformationen des Stabes kommen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß mit steigender Temperatur an und für sich schon der Abstand der Temperatur des Beginns der Temperatursteigerung vom Schmelzpunkt abnimmt. Man kann also ohne Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Größen in der Beziehung (1) nicht sicher angeben, ob infolge einer Temperatursteigerung dauernde Deformationen in einem Stabe auftreten werden; jedenfalls können dieselben, wenn sie überhaupt auftreten, nur bei höheren Temperaturen eintreten.

Eine andere Frage ist, ob nicht im Inneren von Konglomeraten aus nicht regulären Kristalliten Spannungen bei Steigerung der Temperatur oder eines allseitig wirkenden Druckes auftreten. Da aber die Differenzen der Wärmeausdehnungen und der Kompressibilitäten in verschiedenen Richtungen gering sind, so wird man sehr erhebliche Temperatur- bezw. Druckänderungen vornehmen müssen, um die betreffenden Spannungen bis zur Grenze der Konglomeratfestigkeit oder der Kristallitenfestigkeit zu steigern.

Wenn das betreffende Konglomerat aus zwei verschiedenen Arten von Kristalliten besteht, so würden die betreffenden Spannungen etwas größere Beträge erreichen können. Unterscheidet man die oben gewählten Bezeichnungen für die beiden Kristallitenarten mit den Indizes 1 und 2, so ergibt sich für eine Temperatursteigerung um ΔT die Spannung p an der Kristallitenart mit der kleineren unteren Elastizitätsgrenze zu:

$$-\frac{\frac{d l_1}{d T}-\frac{d l_2}{d T}}{\frac{d l_1}{d p}} \Delta T = p. \tag{2}$$

Für eine Cu-Fe-Legierung würde die Differenz im Zähler 5.10^{-6} und die lineare Kompressibilität des Cu 1.10^{-4} betragen. Eine Temperatursteigerung von 100° würde also nur Spannungen von 5 kg pro 1 qcm hervorrufen können.

Die Wärmeausdehnung eines Konglomerates, das aus zwei verschiedenen Kristallarten besteht, sollte sich, wenn innere Spannungen in demselben nicht auftreten, genau nach der Mischungsregel berechnen lassen. Infolge von inneren Spannungen können aber Abweichungen auftreten, doch werden dieselben die Fehler der Messung wohl nicht übertreffen.

Während die Wärmeausdehnung einer Legierungsreihe, die aus zwei Kristallarten besteht, angenähert linear von der Gesamtkonzentration abhängt, wird sich in einer Legierungsreihe, die aus Mischkristallen besteht, die Wärmeausdehnung in Abhängigkeit von der Konzentration im allgemeinen auf einer Kurve ändern. Wenn mit wachsendem Zusatz zum reinen Metall die Wärmeausdehnung abnimmt, so werden die betreffenden Legierungen wegen ihrer geringen Wärmeausdehnung besondere Beachtung verdienen.

Guillaume[1] hat die Wärmeausdehnung der Nickelstähle in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung genau untersucht und gefunden, daß Zusätze von Ni zu Fe und Fe zu Ni die Wärmeausdehnung dieser Metalle zwischen 0 und 50° verkleinern. Fig. 175 gibt eine Übersicht über die Abhängigkeit der linearen Ausdehnung $\frac{1}{l}\frac{dl}{dT}\cdot 10^6$ von der Zusammensetzung der Legierungen. Der Nickelstahl mit 36% Ni hat zwischen 0 und 50° eine ganz verschwindend kleine Wärmeausdehnung. Diese als „Invar" bezeichnete Legierung dient zur Herstellung von Maßstäben, Pendeln usw. Die Legierung mit 43% Ni hat die Wärmeausdehnung des Glases und dient als Ersatz von Platindraht, der wegen der Gleichheit seiner Wärmeausdehnung mit der des Glases früher ausschließlich in Glasgefäße, wie z. B. Glühlampenbirnen, eingeschmolzen wurde.

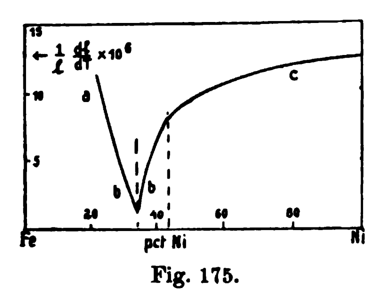


Fig. 175.

Nach dem Zustandsdiagramm der Nickelstähle, Fig. 146 S. 269, bestehen dieselben bei gewöhnlicher Temperatur aus zwei Reihen

---

[1] Guillaume, *Les applications des Aciers au Nickel.* Gauthier-Villars, Paris 1904.

von Mischkristallen, deren Grenze bei etwa 36 % Ni liegt. Dementsprechend würde die Kurve der linearen Ausdehnungen (Fig. 175) als aus zwei Ästen bestehend aufzufassen sein, die sich bei 36 % Ni schneiden. Die Kurve *ab* würde die Abhängigkeit der Ausdehnung vom Ni-Gehalt der Mischkristalle des α-Fe-Raumgitters und die Kurve *cb* die vom Fe-Gehalt der Mischkristalle des α-Ni-Raumgitters angeben.

3. Die mittlere spezifische Wärme der Metallverbindungen im Vergleich zur mittleren spezifischen Wärme ihrer Komponenten.

Der gesamte Wärmeinhalt eines Körpers kann erst dann ermittelt werden, wenn seine spezifische Wärme bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes als Funktion der Temperatur bekannt ist. Das Integral $\int_{T=0}^{T} c_p\, dT$, wo c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck und T die absolute Temperatur bedeuten, würde den gesamten Wärmeinhalt der Masseneinheit des Körpers bei der Temperatur T angeben. Natürlich kann man auch die Änderungen des Wärmeinhaltes verschiedener Körper für gleiche Temperaturintervalle miteinander vergleichen, oder, was auf dasselbe herauskommt, ihre mittlere spezifische Wärme für gleiche Temperaturintervalle. In dieser Weise verfuhren C. Neumann und H. Kopp, indem sie die mittleren spezifischen Wärmen chemischer Verbindungen (Oxyde und Salze) aus den mittleren spezifischen Wärmen ihrer Komponenten nach der Mischungsregel berechneten und mit den gefundenen mittleren spezifischen Wärmen verglichen. Es ergab sich, daß die mittleren spezifischen Wärmen der Verbindungen angenähert additiv aus denen ihrer Komponenten zusammengesetzt sind; dasselbe wird also auch für die den betreffenden Temperaturintervallen entsprechenden Änderungen des Wärmeinhaltes gelten.

Um für eine Legierungsreihe, die aus zwei Kristallarten besteht, die spezifische Wärme zu ermitteln, ist die Kenntnis der spezifischen Wärmen dieser beiden Kristallarten hinreichend; denn die Werte der spezifischen Wärmen dieser Legierungen liegen auf einer Geraden, welche die Werte der spezifischen Wärmen der beiden Kristallarten verbindet. Wenn sich die spezifischen Wärmen der Metallverbindungen additiv aus denen ihrer Komponenten zusammensetzen, so liegen die spezifischen Wärmen der Metallverbindungen auch auf der Geraden, welche die Werte der spezifischen Wärmen ihrer Kom-

ponenten verbindet. Dann würde für die ganze Legierungsreihe, soweit nicht Mischkristalle in Frage kommen, deren spezifische Wärmen bisher nicht näher untersucht sind, eine einzige Gerade die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen aller Legierungen beider Komponenten von ihrer Zusammensetzung darstellen. Trifft aber die Additivität der spezifischen Wärmen der Metallverbindungen nicht genau zu, so werden sich bei der Zusammensetzung der Verbindung zwei Gerade, die die spezifischen Wärmen der beiden aus zwei Kristallarten bestehenden Legierungsreihen darstellen, unter einem kleinen Winkel schneiden.

Zur Prüfung der Neumann-Koppschen Regel haben H. Schimpff[1] und P. Schübel[2] Bestimmungen der spezifischen Wärmen von Metallverbindungen und ihren Komponenten zwischen —190° und 600° ausgeführt. Die Resultate dieser Messungen sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 33 und 34 enthalten die wahren Atomwärmen der Metalle, das heißt die wahren spezifischen Wärmen c_p, multipliziert mit dem Atomgewicht des Metalls, für die in den Tabellen angegebenen Temperaturen. In der Tabelle 35 sind die prozentischen Differenzen zwischen den beobachteten Molekularwärmen der Verbindungen,

Tabelle 33.

Wahre Atomwärme der Metalle, nach Schimpff.

	− 150°	− 100°	− 50°	0°	+ 50°
Mg	4.30	4.93	5.43	5.79	6.02
Al	3.71	4.54	5.19	5.63	5.89
Si I	2.31	3.21	3.95	4.54	4.96
Cr	3.12	4.13	4.90	5.44	5.74
Ni I	3.86	4.79	5.52	6.06	6.39
Co	3.97	4.77	5.39	5.83	6.08
Sb	4.95	5.39	5.72	5.94	6.05
Au	5.25	5.54	5.78	5.97	6.10
Pb	5.77	5.85	5.97	6.14	6.37
Bi	5.49	5.67	5.86	6.06	6.27
Cu	4.29	4.98	5.48	5.79	5.90
Zn	4.84	5.32	5.70	5.96	6.11
Ag	4.97	5.46	5.80	6.01	6.06
Sn	5.36	5.75	6.09	6.38	6.59

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* 71, 288 (1910).

[2] Die Arbeit wird in der *Zeitschr. f. anorg. Chem.* erscheinen.

— c_p der Verbindung, multipliziert mit dem Molekulargewicht —, und der Summe der Atomwärmen der Verbindungskomponenten zusammengestellt.

Tabelle 34.

Wahre Atomwärme der Metalle, nach Schübel.

	50°	100°	200°	300°	400°	500°	600°
Mg	5.99	6.15	6.40	6.66	6.86	7.03	—
Al	5.84	6.04	6.34	6.56	6.70	6.87	—
Cr	5.63	6.05	6.25	6.30	6.50	6.99	7.81
Fe	—	6.43	7.00	7.49	7.86	8.25	—
Ni	6.34	6.65	7.26	7.75	7.30	7.37	7.40
Co	6.09	6.34	6.73	7.08	7.60	8.14	—
Cu	5.88	5.98	6.14	6.32	6.45	6.63	6.87
Zn	6.10	6.26	6.52	6.65	6.74	—	—
Ag	6.03	6.08	6.14	6.25	6.43	6.70	7.07
Sn	6.59	6.80	7.44	—	—	—	—
Sb	6.01	6.12	6.29	6.46	6.68	7.12	—
Pb	6.33	6.50	6.87	7.08	—	—	—
Bi	6.18	6.32	6.59	—	—	—	—

Tabelle 35.

Differenzen der gefundenen wahren Molekularwärmen und der berechneten Werte in Prozenten des berechneten Wertes, nach Schimpff und Schübel.

	−150°	−100°	0°	100°	200°	300°	400°	500°
Cu_2Mg	−0.5	−1.1	−1.4	−0.9	−0.2	+0.8	+4.7	—
Cu_3Al	−1.8	−2.1	−1.7	−0.7	−0.1	−0.4	+0.8	+2.6
CuAl	−5.3	−4.4	−2.8	−1.2	−1.0	−0.5	+1.3	—
$CuAl_2$	−0.1	+0.1	−0.1	−0.4	−0.8	−1.2	−1.2	−2.2
Cu_3Sb	+9.1	+6.3	+4.2	+5.3	+5.3	+5.2	+6.4	—
Cu_2Sb	+6.4	+4.2	+2.6	+3.9	+4.0	+4.4	—	—
AgMg	−5.5	−4.7	−3.7	−1.7	−0.6	−0.2	−0.2	−0.4
Ag_3Al	+2.5	0	−1.3	+1.2	+2.6	+3.3	+3.4	+1.7
Ag_2Al	+0.9	0	+0.3	+1.8	+2.4	+2.7	+3.2	+4.0
Ag_3Sb	+3.1	+3.1	+2.3	+2.0	+3.1	+10.9	—	—
$MgZn_2$	−1.9	−1.9	−1.9	−1.9	−1.5	+0.4	—	—
$MgNi_2$	—	−2.3	−6.2	−4.9	−6.1	−8.9	−3.5	−3.6
Co_2Sn	+2.0	+0.9	+0.4	+0.4	—	—	—	—
Ni_3Sn	+1.8	−2.0	+5.7	−7.8	—	—	—	—

Für die Hälfte der untersuchten Metallverbindungen liegen die Abweichungen vom Neumann-Koppschen Gesetz unter der Grenze

der höchstmöglichen Fehler von 2%. Für die andere Hälfte übertreffen die Abweichungen die Fehler der Bestimmungen, indem sie auf die mittlere Differenz von 4% wachsen.

Die Wärmekapazität der Mg-Verbindungen ist meist kleiner als die berechnete. Man könnte versucht sein, diese Abweichung auf die große Bildungswärme dieser Verbindungen zurückzuführen: es wäre recht plausibel, daß, wenn bei der Bildung einer Verbindung viel Wärme entwickelt wird, ihr Wärmeinhalt im Vergleich zu dem der Komponenten abnehmen könnte. Aber auch bei der Bildung der untersuchten Sb-Verbindungen ist die Wärmeentwicklung nicht unerheblich, und doch ist bei denselben die gefundene spezifische Wärme größer als die berechnete. Auch mit der Lage der Schmelzpunkte der Verbindungen im Vergleich zu denen ihrer Komponenten lassen sich die Abweichungen vom Neumann-Koppschen Gesetz nicht in Zusammenhang bringen. Wenn auch dieses Gesetz nicht immer genau zutrifft, so sind doch die Abweichungen von demselben wenig erheblich.

Man darf also sagen, daß auch bei Metallverbindungen dieses Gesetz sich recht gut bewährt, obwohl die Bildungswärmen einer Reihe dieser Verbindungen sehr groß sind, was aus den erheblichen Temperatursteigerungen beim Mischen ihrer flüssigen Komponenten folgt. Der Wärmeinhalt einer Verbindung wird also durch ihren Energieinhalt nicht merkbar beeinflußt.

4. Die magnetischen Eigenschaften binärer Legierungen.

Nach dem Vermögen, die Kraftlinien eines magnetischen Feldes in sich aufzunehmen, teilt man die Stoffe in drei Gruppen: die ferromagnetischen Stoffe, welche ganz besonders befähigt sind, die Kraftlinien in sich zu sammeln, die paramagnetischen, welche dieses Vermögen in viel geringerem Grade besitzen, und die diamagnetischen, welche die Kraftlinien schwach zerstreuen. Der Ferromagnetismus ist also nur ein sehr starker Paramagnetismus; ein sehr starker Diamagnetismus, also ein negativer Ferromagnetismus, ist nicht bekannt.

Der Para- und Diamagnetismus, die Wirkung der Stoffe auf magnetische Kraftlinien, ist eine Eigenschaft, welche die Körper bei Änderung ihres Aggregatzustandes nicht verlieren, sondern nur diskontinuierlich ändern, wenn sich der Übergang in einen anderen Aggregatzustand bei konstanter Temperatur vollzieht. Hierbei kann

der Paramagnetismus wachsen, abnehmen oder auch in Diamagnetismus übergehen. Der Ferromagnetismus ist dagegen an ganz bestimmte Kristallarten gebunden. Alle ferromagnetischen Kristalle oder Kristallite wandeln sich, bevor sie schmelzen, unter Wärmeaufnahme in paramagnetische Kristallarten um. Ferromagnetismus ist also mit einem gewissen, höheren Energieinhalt der Moleküle oder Atome nicht vereinbar. Auffallend ist, daß die Wärmeaufnahme, die das Verschwinden der ferromagnetischen Eigenschaften begleitet, eine sehr geringe ist.

a) Der Ferromagnetismus.

Die Legierungen der drei ferromagnetischen Elemente Fe, Co und Ni untereinander sind durchweg ferromagnetisch. Ein Teil der Fe-Ni-Legierungen, mit 27 bis 35 % Ni, ist bei Zimmertemperatur kaum magnetisierbar. Bei ihrer Abkühlung auf -100° entsteht aber in ihnen starker Ferromagnetismus, der erst nach Erhitzen auf etwa 400° verschwindet. Die Legierungen des Fe, Co und Ni mit nichtferromagnetischen Metallen sind nur bis zu einem gewissen Gehalt des ferromagnetischen Metalls merklich magnetisierbar.

Der Ferromagnetismus ist aber nicht nur den Metallen der Eisengruppe eigentümlich, sondern es gibt, wie Heusler fand, auch Legierungen nichtferromagnetischer Metalle, die sich durch hohe Magnetisierbarkeit auszeichnen.

1. Die Abhängigkeit des Ferromagnetismus von der Zusammensetzung der Legierungen ferromagnetischer Metalle (Fe, Co, Ni) mit nichtferromagnetischen Metallen.

Betreffs des Ferromagnetismus der Legierungen des Fe, Co und Ni mit nichtferromagnetischen Elementen gilt die Regel: „Die Mischkristallreihe, welche das ferromagnetische Metall mit dem nichtferromagnetischen Metalle bildet, und in der das ferromagnetische Metall gewissermaßen als Lösungsmittel zu betrachten ist, ist ferromagnetisch.“ Da der am nichtferromagnetischen Metall gesättigte Mischkristall ebenfalls ferromagnetisch ist, so sind es auch die Legierungen, die ihn als eine Kristallart enthalten. Die zweite Kristallart kann die am ferromagnetischen Metall reichste Verbindung sein oder der am ferromagnetischen Metall gesättigte Mischkristall dieser Verbindung. Hierbei nimmt der Ferromagnetismus in dem Maße ab, wie der Gehalt an ferromagnetischem Mischkristall. Bei der Zusammensetzung, die der genannten Verbindung oder ihrem am ferromagnetischen Metall gesättigten Misch-

kristall entspricht, verschwindet in der Regel die stärkere Magnetisierbarkeit. Da geringe Mengen eines gesättigten ferromagnetischen Mischkristalls schon ziemlich stark auf die Magnetnadel wirken, so können mit Hilfe der Magnetnadel ziemlich kleine Unterschiede in der Zusammensetzung von Legierungen, deren Gesamtzusammensetzung sehr nahe der am ferromagnetischen Metall reichsten Verbindung oder deren gesättigtem Mischkristall liegt, wahrgenommen werden.

Die Verbindungen der ferromagnetischen Metalle mit anderen Metallen sind in der Regel nicht ferromagnetisch; dagegen sind die Verbindungen des Fe, Co und Ni mit Elementen metalloider Natur, besonders die am ferromagnetischen Metall reichsten Verbindungen, noch ferromagnetisch.

Ferromagnetisch sind bekanntlich FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeS; auch Fe_3P und Fe_2P, sowie Fe_3C sind noch magnetisierbar, und Fe_3Sb_2 ist ebenfalls schwach ferromagnetisch. Bei den Oxyden, Sulfiden, Phosphiden des Co und Ni scheint nach den vorhandenen nicht zuverlässigen Angaben — ihre metallreichsten Verbindungen sind nicht sicher bekannt — das Auftreten bzw. Verschwinden des Ferromagnetismus sehr zu wechseln. Magnetisierbar sind Co_4S_3 und Ni_3S_2, während FeS_2, NiO und NiS nicht ferromagnetisch zu sein scheinen. Es ist sehr auffallend, daß Verbindungen von so hoher Bildungswärme, wie die Oxyde des Fe und das FeS, den Ferromagnetismus des Fe noch zeigen, während Verbindungen mit viel geringerer Bildungswärme ihn nicht aufweisen.

In folgender Tabelle sind die Formeln der Verbindungen des Fe, Co und Ni mit nichtferromagnetischen Elementen, deren Zustandsdiagramme festgestellt worden sind, zusammengestellt.

Tabelle 36.

Verbindungen der ferromagnetischen Metalle.

mit	Fe	Co	Ni
		Co_2Si, Co_3Si_2, CoSi	Ni_3Si, Ni_2Si, Ni_3Si_2
Si	FeSi	$CoSi_2$, $CoSi_3$	NiSi, Ni_2Si_3 ?
Sn	Fe_xSn_y ?	Co_2Sn, CoSn	Ni_3Sn_2, Ni_3Sn, Ni_4Sn
Al	$FeAl_3$	CoAl, Co_2Al_5, Co_3Al_{13}	$NiAl_3$, $NiAl_2$, NiAl
Sb	$FeSb_2$, Fe_3Sb_2	CoSb, $CoSb_2$	Ni_4Sb_5, NiSb, Ni_5Sb_2, Ni_4Sb
Bi	keine Verbindung	keine Verbindung	NiBi, $NiBi_3$
Mg	—	—	Ni_2Mg, $NiMg_2$
Zn	$FeZn_7$, $FeZn_3$	$CoZn_4$	$NiZn_3$ NiZn ?

Cu, Ag, Au und Pb bilden mit keinem der ferromagnetischen Metalle eine Verbindung. Die Verbindungen Fe_xSn_y, Ni_4Sn, Ni_4Sb und $FeZn_3$ sind nur schwer frei vom gesättigten, am ferromagnetischen Metall reichen Mischkristall darzustellen, daher kann ihre schwache Magnetisierbarkeit vielleicht durch kleine Mengen dieses Mischkristalls bedingt sein.

Nur Ni_2Mg und Fe_3Sb sind von den Verbindungen der ferromagnetischen Metalle (Tab. 36) merklich, wenn auch schwach magnetisierbar. Man darf also sagen, daß in der Regel durch den Prozeß der chemischen Verbindung der Ferromagnetismus vernichtet wird, und nur in ganz vereinzelten Fällen ein merkbarer Rest desselben zurückbleibt. Um so bemerkenswerter ist der relativ starke Ferromagnetismus der Oxyde des Eisens, der seiner Phosphide und des Eisensulfürs.

Für die Mischkristalle, an deren Bildung sich ferromagnetische Metalle beteiligen, gilt die Regel, daß Mischkristalle eines ferromagnetischen Lösungsmittels magnetisierbar, die eines nichtferromagnetischen Lösungsmittels aber unmagnetisierbar sind. Tabelle 37 gibt hierüber nähere Auskunft. Die Grenzen der Mischkristallreihen sind in Gewichtsprozenten des ferromagnetischen Metalls angegeben, und den so bezeichneten Mischkristallreihen ist das Zeichen + hinzugefügt, wenn sie ferromagnetisch sind, und das Zeichen —, wenn sie es nicht sind.

Bei den Cu-reichen Mischkristallen des Fe und Co findet man statt des zu erwartenden Minuszeichens ein Fragezeichen, weil es nicht sicher ist, ob nicht ihre schwache Wirkung auf die Magnetnadel durch freies oder in den Mischkristallen enthaltenes Fe bzw. Co verursacht wird.

Durch die Bemerkung „zum Teil“ bei den Cu-Ni-, Co-Cr- und Cr-Ni-Legierungen ist darauf hingewiesen, daß bei Zimmertemperatur nur ein Teil der betreffenden Mischkristallreihe magnetisierbar ist. Bei tieferen Temperaturen würde auch ein Teil der am ferromagnetischen Metall ärmeren Mischkristalle magnetisierbar werden.

Die Regeln über die Magnetisierbarkeit der Verbindungen und Mischkristalle ferromagnetischer Metalle gestatten, wenn das Zustandsdiagramm der binären Metallkombination bekannt ist, und bei der Bildung der Legierung alle Reaktionen vollständig geworden sind, sofort die Magnetisierbarkeit der ganzen Legierungsreihe anzugeben. Dabei hat man zu berücksichtigen, daß die Magnetisierbarkeit vom ferromagnetischen Metall an bis zur nächsten Ver-

Tabelle 37.

Magnetisierbarkeit
der Mischkristallarten ferromagnetischer Metalle.

	% Fe	% Co	% Ni
Cu	100—99 + 0— 2.5 ?	100—90 + 0— 4 ?	100— 0 + zum Teil
Ag	keine Mischkr.	keine Mischkr.	100—96 +
Au	100—82 + 0—20 −	100—96.5 + 0— 5.5 ?	100—90 ? + 5 ?— 0 ?
Si	100—80 +	100—92.5 + 9— 0 −	100—94 + 86—81 −
Sn	100—81 +	100—97.5 +	100—85 +
Pb	keine Mischkr.	keine Mischkr.	100—96 +
Al	100—66 + 48—40 −	100—90.5 + 80—68 −	100—85 + 79—68.4 −
Tl	keine Mischkr.	keine Mischkr.	100—98 +
Sb	100—95 ? 46—41 ?	100—87.5 +	100—92.5 + 55—54 − 40—33 −
Bi	keine Mischkr.	keine Mischkr.	100—99.5 +
Cr	pseudoternär	100—0 + zum Teil	100—43 + zum Teil 42— 0 −
Zn	100—80 + 0— 0.7 −	—	100—54 ? 14—23 ?

bindung oder ihrem am ferromagnetischen Metall gesättigten Mischkristall reicht. Alle anderen Legierungen sind unmagnetisierbar. Bildet das ferromagnetische Metall mit der anderen Komponente keine Verbindung, so sind alle Legierungen bis zum unmagnetisierbaren Metall magnetisierbar, eventuell nur bis zu dem bei der Versuchstemperatur gesättigten Mischkristall des nichtmagnetisierbaren Metalles.

Zur genauen Bestimmung der Magnetisierung $\mathfrak{J}$ eines ferromagnetischen Stoffes müßte das Feld in ihm homogen sein, was nur zutreffen würde, wenn er die Form eines Ellipsoides besäße und im Inneren homogen wäre. Bei den Konglomeraten, bestehend aus Mischkristallen, trifft die letztere Forderung schon nicht mehr genau zu, da die Orientierung der Kristallite nicht dieselbe ist. Noch weniger ist dieselbe bei den Konglomeraten erfüllt, die aus Kristalliten eines gesättigten ferromagnetischen Mischkristalls und denen einer paramagnetischen Kristallart bestehen. Der Betrag der Magnetisierung hängt hier von der Form des Konglomerates und seiner Struktur ab. Damit hängt zusammen, daß die Magnetisierung des

Gemenges zweier Pulver aus ferromagnetischem und paramagnetischem Stoff mit abnehmender Menge des ferromagnetischen Stoffes schneller abnimmt, als nach der Proportionalität mit seiner Menge zu erwarten wäre. Die Kurven der Magnetisierbarkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind also für Zylinder etwas unbestimmter Form, in der die Legierungen erschmolzen sind, nicht eindeutig. Diese Kurven weichen von der zu erwartenden Geraden ziemlich erheblich ab, wenn die Legierungen aus zwei Kristallarten bestehen, und haben in einer Reihe von Mischkristallen einen Verlauf, der erst recht von der Geraden abweicht. Auf diesen Kurven kann auch ein Maximum auftreten. Ein Mischkristall kann also stärker magnetisierbar als das in ihm enthaltene ferromagnetische Metall sein. Die Magnetisierung einer Co–Cr-Legierung mit 15% Cr übertrifft die des Co um etwa $^1/_3$.

2. Die Wirkung fremder Metalle auf die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit.

Die drei ferromagnetischen Metalle verlieren ihre Magnetisierbarkeit beim Überschreiten bestimmter Temperaturen. Für das Eisen wurde durch die Untersuchungen von Seebeck, Mauritius, Gore, Pionchon, Osmond, Le Chatelier, Svedelius, Charpy und Gernet, Roberts-Austen und P. Curie erwiesen, daß bei der Umwandlung von α- in β-Eisen ein diskontinuierlicher Abfall der Magnetisierbarkeit bis auf einen geringen Wert stattfindet, und daß dann nochmals bei der Umwandlung von β- in γ-Eisen eine geringe diskontinuierliche Änderung der Magnetisierbarkeit eintritt. Diese diskontinuierlichen Änderungen der Magnetisierbarkeit werden von ebensolchen, aber kleinen Änderungen des Wärmeinhaltes und des Volumens begleitet. Ein Zusatz von Kohlenstoff verschiebt die Temperaturen dieser Eigenschaftsänderungen und ändert ihren Charakter, indem er die Umwandlungen des Eisens beeinflußt; dabei bleiben die Änderungen der Magnetisierbarkeit mit den entsprechenden Zustandsänderungen verknüpft. Auch beim Nickel ist die diskontinuierliche Änderung der Magnetisierbarkeit von einer diskontinuierlichen Änderung des Wärmeinhaltes begleitet, die hier zu erwartende Volumenänderung ist aber ungewöhnlich gering. Für das Kobalt fehlen bisher Angaben über Änderungen des Wärmeinhaltes und des Volumens bei der Temperatur der diskontinuierlichen Änderung seiner Magnetisierbarkeit. Aber aus der Wirkung von fremden Metallen auf die Umwandlungstemperatur der ferromagnetischen Metalle und speziell aus den Bezie-

hungen dieser Wirkung zu der Struktur der Legierung folgt wohl mit Sicherheit, daß ganz allgemein der Verlust der Magnetisierbarkeit an die Umwandlung der magnetisierbaren in eine heteromorphe, nicht magnetisierbare Kristallart gebunden ist.

Eine Beeinflussung der Umwandlungstemperatur der α-Formen des Fe, Co und Ni ist nur dann zu erwarten, wenn in den γ- bzw. β-Kristallen sich andere Metalle gelöst haben. Dieser Einfluß besteht darin, daß sich die Umwandlungstemperatur zu einem Intervall erweitert, und daß der Anfang und das Ende des Intervalles sich gegen die Umwandlungstemperatur des reinen ferromagnetischen Metalles verschieben. Es dürfen also Metalle, welche in den bei höheren Temperaturen stabilen, unmagnetisierbaren Formen der ferromagnetischen Metalle unlöslich sind, keine Wirkung auf die Temperaturen des Verlustes der Magnetisierbarkeit der ferromagnetischen Metalle in den Legierungen haben. Das trifft in der Tat durchweg zu. Ag, Tl, Pb, welche in kristallisiertem Fe der verschiedenen Formen unlöslich sind, beeinflussen die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit nicht. Dasselbe gilt für Ag, Tl, Pb und Bi inbezug auf Kobalt. Beim Ni wurde bei den bisher untersuchten Metallen durchweg Mischbarkeit gefunden.

Doch auch wenn die Bildung von Mischkristallen eintritt, ist in einigen Fällen die Umwandlungstemperatur von der Konzentration des unmagnetisierbaren Zusatzes praktisch unabhängig, worüber folgende Tabelle orientiert, in der das Konzentrationsintervall der Mischkristalle angegeben ist.

Tabelle 38.

	Fe	Co	Ni
Au	ohne Einfluß 100—72 % Fe	ohne Einfluß 100—96.5 % Co	ohne Einfluß 100—90 % Ni
Ag	ohne Einfluß keine Mischkristalle	ohne Einfluß keine Mischkristalle	ohne Einfluß 100—96 % Ni
Sn	ohne Einfluß 100—81 % Fe	Einfluß 100—97.5 % Co	Einfluß 100—85 % Ni
Sb	—	Einfluß 100—87.5 % Co	ohne Einfluß 100—92.5 % Ni

Das Si beeinflußt die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit beim Fe nur wenig, erhöht sie beim Ni sehr bedeutend und erniedrigt sie beim Co.

In der Regel wird durch Lösung eines fremden Stoffes in dem Kristall der ferromagnetischen Metalle ihre Umwandlungstempe-

ratur erniedrigt, in zwei Fällen tritt aber Erhöhung der Umwandlungstemperatur ein. Etwa 4 % Pb erhöhen die Umwandlungstemperatur des Nickels um 5°, und ein Zusatz von 10 Atomproz. Si zu Ni erhöht die Umwandlungstemperatur des Nickels um etwa 600°. Auch bei den Metallen, welche die Umwandlungstemperatur des ferromagnetischen Metalles erniedrigen, kommen zuweilen, wie beim Cr in seiner Wirkung auf die Umwandlungspunkte des Co und Ni, ganz außerordentlich hohe Werte vor. Die Wirkung der fremden Metalle auf die Umwandlungstemperatur der drei ferromagnetischen Metalle ist also außerordentlich verschieden. Es treten, wenn auch selten, sehr große Erhöhungen und Erniedrigungen auf, aber auch ein nicht merkbarer Einfluß ist zu verzeichnen.

Van't Hoff[1] hat darauf hingewiesen, daß, wenn 1. bei der Umwandlungstemperatur das ferromagnetische Metall sich in reinem Zustande ausscheidet, und 2. die Arbeit der Trennung des reinen ferromagnetischen Metalls vom Mischkristall sich bei der Umwandlungstemperatur nach den Gesetzen des osmotischen Druckes berechnen läßt, der Einfluß der fremden Metalle auf die Umwandlungstemperatur der ferromagnetischen Metalle wie die Gefrierpunktserniedrigung nach der bekannten Formel $\Delta T = \frac{m}{M} \frac{0 \cdot 02\, T^2}{L}$ berechnet werden kann. Hier bedeuten M das Molekulargewicht des gelösten Metalls und m die in 100 g des ferromagnetischen Metalls gelöste Menge in Gramm. Werte von $\frac{\Delta T M}{m}$, welche kleiner sind als der Wert $\frac{0 \cdot 02\, T^2}{L}$ können darauf zurückgeführt werden, daß sich bei der Umwandlung nicht das ferromagnetische Metall, sondern ein Mischkristall ausscheidet. Der mit Hilfe der Umwandlungswärme L berechnete Wert darf also nicht kleiner sein, als der größte gefundene Wert, falls die zweite Voraussetzung van't Hoffs noch zutreffen sollte.

In der Tabelle 39 sind die Erniedrigungen der Umwandlungstemperaturen, ΔT, für Mischkristalle vom Gehalt m auf 100 g des ferromagnetischen Metalles angegeben und die Werte $\frac{\Delta T}{m} \cdot M$, wo M das Atomgewicht des gelösten Metalles bedeutet. Nach Möglichkeit wurde die molekulare Erniedrigung für Mischkristalle mit kleinem Gehalt am nichtmagnetisierbaren Metall berechnet. Berechnet man für die Umwandlung des Ni den Wert $\frac{0 \cdot 02\, T^2}{L}$ mit

[1] *Rapports presentés au Congrès international de Physique Paris*, II, p. 532.

$T = 625^0$ und $L = 0.013$ cal pro 1 g[1], so erhält man als maximale Erniedrigung des Umwandlungspunktes pro 1 g-Mol eines mit Ni Mischkristalle bildenden Metalls in 100 g Ni den Wert 6000. Die gefundenen Erniedrigungen, auch die des Bi und Cr, sind noch erheblich kleiner als dieser Wert.

Tabelle 39.

Erniedrigung der Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit durch Lösung fremder Metalle im magnetisierbaren Metall.

Zugefügtes Metall	Fe			Co			Ni		
	m	Δt	$\frac{\Delta TM}{m}$	m	Δt	$\frac{\Delta TM}{m}$	m	Δt	$\frac{\Delta TM}{m}$
Cu	2.5	27	700	5.2	30	860	12.0	25	130
Ag	0	0	—	0	0	—	4	0	0
Au	bis 28	0	0	—	—	—	10	0	0
Si	5.2	10	54	4.4	52	320	5.2	−570	−3000
Sn	bis 19	0	0	2.5	129	6000	5.2	22	510
Pb	0	0	—	0	0	—	2	−5	−400
Al	11.1	25	62	8.0	70	240	5.2	180	1100
Tl	0	0	—	0	0	—	2.1	13	1200
Sb	—	—	—	13.6	209	1850	8.0	0	0
Bi	0	0	—	0	0	—	1	20	4000
Cr	—	—	—	11.1	370	1720	2	108	2400

Die früher von Pionchon und Hill[2] gefundene Umwandlungswärme des Ni von 4.5 cal pro 1 g ist jedenfalls sehr viel zu groß. Dieselbe würde für $\frac{0 \cdot 02\, T^2}{L}$ den Wert 1700 ergeben, der kleiner ist, als die für Bi und Cr gefundenen Werte.

Den Einfluß der Zusammensetzung einer Legierungsreihe auf die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit kann man an Hand des Zustandsdiagrammes leicht übersehen. In den Mischkristallen der ferromagnetischen Metalle werden die Umwandlungspunkte der reinen Metalle durch den Zusatz in der Regel beeinflußt. Die Temperatur, bei welcher die magnetisierbare α-Form vollständig verschwindet, sinkt oder steigt bis zum Endglied der Mischungsreihe, dem gesättigten Mischkristall, und ändert sich bei weiterem Anwachsen des Zusatzes nicht. Dann tritt nämlich neben dem ge-

[1] M. Werner, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **83**, 275 (1913).
[2] *Verhandl. d. d. physik. Ges.* **4**, 194—203 (1902).

sättigten Mischkristall eine zweite, nicht magnetisierbare Kristallart auf. Daher haben alle Legierungen von dem gesättigten Mischkristall im ferromagnetischen Lösungsmittel bis zur Konzentration der nächsten Legierung homogener Struktur (Verbindung oder gesättigter Mischkristall) ein und dieselbe Temperatur des Verschwindens der magnetisierbaren Form.

Sowohl die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der Temperatur als auch die von der Konzentration der Legierungen ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die hohe Magnetisierbarkeit nur den α-Formen der ferromagnetischen Metalle eigentümlich ist. Über den atomistischen Vorgang beim Verlust der Magnetisierbarkeit kann man sich folgende Vorstellungen machen.

Die Umwandlungswärme des Fe und Ni beim Verlust der Magnetisierbarkeit ist sehr klein, so daß die ihr entsprechende Entropieänderung im Vergleich zu der beim Schmelzen verschwindet.

Für die Metalle gilt nach Crompton die Regel, daß die Entropieänderung beim Schmelzen pro Grammatom, unabhängig von der Natur des Metalls, $\frac{A \cdot r}{T_s} = 2$ ist. Hier bedeutet A das Atomgewicht, r die Schmelzwärme und T_s die absolute Temperatur des Schmelzpunktes. Da die Entropieänderung beim Verlust der Magnetisierbarkeit sehr klein ist, so würden sich die Entropieänderungen beim Schmelzen der ferromagnetischen und der unmagnetisierbaren Kristallarten nur wenig unterscheiden, woraus folgt, daß die Molekulargewichte der Moleküle oder Atome in den Raumgittern der beiden Formen dieselben sein müßten. Die Moleküle der beiden Formen sind also isomer und voneinander nur durch eine verschiedene Art der Anisotropie unterschieden.

Die isomeren Moleküle können gleiche oder verschiedene Raumgitter besetzen. Da bei der Umwandlung der ferromagnetischen Metalle Änderungen in ihren Kristalliten nicht beobachtet worden sind, wäre es möglich, daß hier isomere Moleküle gleiche Raumgitter besetzen, wodurch kristallographisch identische, aber thermisch verschiedene Kristallarten entstehen könnten.

b) Der Paramagnetismus.

Die Magnetisierung von Gemengen para- und diamagnetischer Stoffe hängt weder von der Form noch von der inneren Struktur derselben ab, weil hier die gegenseitige Wirkung der magnetisierten Kristallite aufeinander zu vernachlässigen ist. Deshalb wird hier

die magnetische Suszeptibilität χ eine lineare Funktion der Menge der einzelnen Kristallarten sein, aus denen die Legierung aufgebaut ist. Diese Geraden werden sich bei den Zusammensetzungen der reinen Verbindungen und denen der gesättigten Mischkristalle schneiden. Das Diagramm Fig. 176 gibt die Resultate K. Hondas[1] für die Änderung von χ bei den Legierungen des Ni mit Al wieder. Die Legierungen mit weniger als 80 % Ni enthalten den gesättigten Ni-reichen Mischkristall nicht mehr und sind infolgedessen schwach magnetisierbar, paramagnetisch. In einer Legierungsreihe, die aus zwei Kristallarten besteht, ändert sich χ geradlinig, und bei den Zusammensetzungen der Verbindungen schneiden sich diese Geraden. Die Struktur der Legierungen ist ebenfalls in der Fig. 176 angegeben, und man ersieht, daß die Struktur mit der Abhängigkeit von χ von der Zusammensetzung im besten Einklange steht.

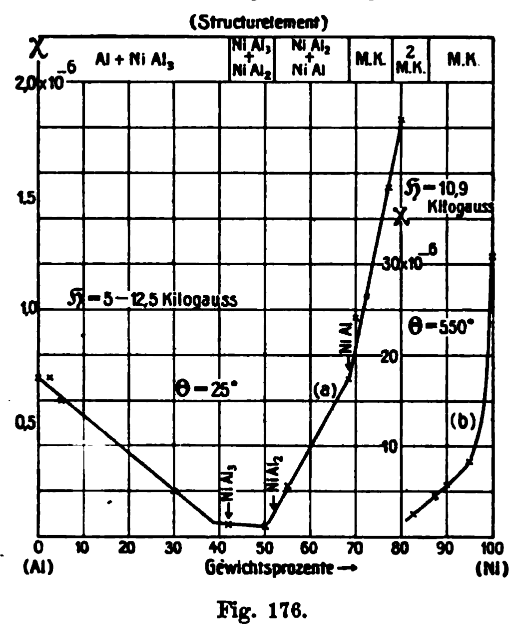


Fig. 176.

Bei 550° sind die Ni-reichen Mischkristalle nicht mehr ferromagnetisch, sondern paramagnetisch. Die Kurve (*b*), Fig. 176, gibt die Abhängigkeit ihrer χ-Werte von der Konzentration wieder. Der Paramagnetismus der Mischkristalle ist bei 550° noch viel größer, als der der Legierungen mit weniger als 80 % Ni. Obwohl die Verbindungen $NiAl_3$ und $NiAl_2$ beträchtliche Mengen eines ferromagnetischen Metalls enthalten, ist ihre Suszeptibilität erheblich kleiner als die des Al.

Bei den Legierungen des Ni und Sn fand K. Honda eine ganz ähnliche befriedigende Übereinstimmung zwischen den χ-Werten und der Struktur der Legierungen.

[1] K. Honda, *Ann. d. Phys.* **32**, 1003 (1910).

c) Die Heuslerschen Legierungen.

Heusler entdeckte stark ferromagnetische Eigenschaften an Manganlegierungen, die kein ferromagnetisches Metall enthalten. Zusätze von Al, Sn, As, Sb und Bi zu Mangankupfer mit 30 % Mn rufen erheblichen Ferromagnetismus hervor. Über diese Legierungen und ihr Altern existiert eine umfangreiche Literatur. Heusler und Richarz[1] haben eine Übersicht über dieselbe gegeben.

Nach Hindrichs[2] bilden Mn und Al zwei Verbindungen, Mn_3Al und $MnAl_3$. Die Verbindung Mn_3Al ist sehr schwach ferromagnetisch. Durch Zusatz von Cu zu dieser Verbindung wächst der Ferromagnetismus recht stark. Ob sich hierbei Mischkristalle von Mn_3Al mit Cu oder eine ternäre Verbindung bildet, ist nicht entschieden.

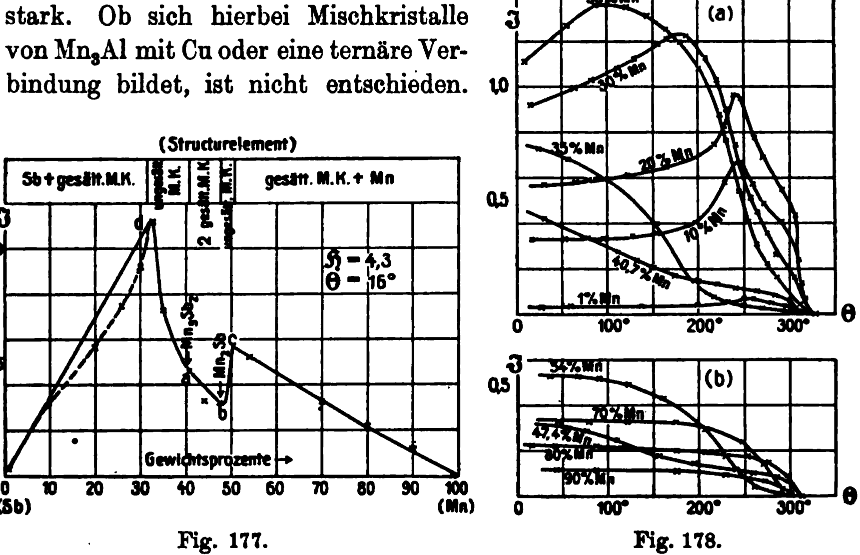


Fig. 177. Fig. 178.

Genauer betreffs ihrer Struktur und ihrer Magnetisierbarkeit sind die Mn–Sb-Legierungen untersucht. Honda[3] fand für die Abhängigkeit der Magnetisierungsintensität von der Zusammensetzung der ferromagnetischen Legierungen bei 16° die in Fig. 177 dargestellte Linie. Das Maximum von $\mathfrak{J}$ entspricht nicht der Verbindung Mn_3Sb_2, sondern einem gesättigten Mischkristall dieser Verbindung mit 8 % Sb. Man darf also, worauf auch das Maximum von $\mathfrak{J}$ in der Mischkristallreihe Co–Cr deutet[4], nicht glauben, daß

[1] Heusler u. Richarz, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **61**, 265 (1909).
[2] Hindrichs, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **59**, 478 (1908).
[3] K. Honda, *Ann. d. Phys.* **32**, 1018 (1910).
[4] Lewkonja, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **59**, 326 (1908).

das Maximum oder Minimum der Magnetisierungsintensität immer bei der Zusammensetzung einer Verbindung liegt. Wohl ist, wie man sieht, die Magnetisierbarkeit auch dieser Legierungen an die in ihnen enthaltenen Kristallarten Mn_3Sb_2 und Mn_2Sb und die aus ihnen entstehenden Mischkristalle gebunden, aber die beiden reinen Verbindungen sind schwächer magnetisierbar als die Sb-reicheren Mischkristalle der Verbindung Mn_3Sb_2 und die Mn-reicheren der Verbindung Mn_2Sb.

Wie alle Heuslerschen Legierungen, so verlieren auch die Mn–Sb-Legierungen beim Erhitzen ihren Ferromagnetismus. Die beiden Verbindungen sollten ihn in diskontinuierlicher Weise bei einer bestimmten Temperatur verlieren, was aber nach Hondas Feststellungen nicht der Fall ist. Über 320° sind alle Mn–Sb-Legierungen paramagnetisch. Auch die magnetische Suszeptibilität χ dieser Legierungen bei 550° steht nach Honda im engsten Zusammenhang mit ihrer Struktur und ändert sich für die aus zwei Kristallarten bestehenden Legierungen linear mit der Zusammensetzung (Fig. 178).

5. Die Härte.

Die Härte eines spröden isotropen Körpers kann nach H. Hertz in absolutem Maße in folgender Weise ermittelt werden. Preßt man ein Stück des Körpers mit einer kugelförmigen Oberfläche gegen die ebene Fläche eines Stückes aus demselben Stoff, so bildet sich an der Berührungsfläche eine kreisförmige Druckfläche aus. Man steigert die Belastung P bis zur Bildung eines kreisförmigen Risses um den Mittelpunkt des Druckkreises. Der im Momente der Rißbildung im Mittelpunkte des Druckkreises herrschende Druck P_1 ist die Härte des Stoffes. Bedeutet q den Flächeninhalt des Druckkreises und D seinen Durchmesser, so gilt[1]:

$$P_1 = \frac{3}{2}\frac{P}{q} = \frac{3}{2\pi}\frac{P}{\left(\frac{D}{2}\right)^2} = \frac{6}{\pi}\frac{P}{D^2}.$$

Dabei verteilt sich der Druck vom Mittelpunkt der Druckfläche, wo er am größten ist, zur Peripherie des Druckkreises, wo er Null ist, proportional $\sqrt{1-\frac{x}{r}}$, wo r den Druckflächenradius und x die Entfernung des Punktes für den gesuchten Druck vom Mittelpunkt der Druckfläche bedeutet.

[1] F. Auerbach, *Wied. Ann.* **43**, 60 (1891); **58**, 380 (1896).

Nach dieser Methode sind von F. Auerbach[1] die Härten der Mineralien der Mohsschen Skala in der Regel für eine Beanspruchung der Ebenen ausgezeichneter Spaltbarkeit bestimmt worden.

Auerbach fand, daß P_1 sich umgekehrt proportional der dritten Wurzel des Radius der gegen die Platte gepreßten Kugel ändert. Die in folgender Tabelle angegebenen Werte P_1 beziehen sich auf eine Kugel vom Radius 1. Den Mineralien der Mohsschen Skala sind ihre Ordnungszahlen vorgesetzt.

Tabelle 40.

Mineral	Härte in kg/qcm	Mineral	Härte in kg/qcm
1 Talk	500	5 Apatit	23700
Gips	1400	6 Adular	25300
2 Steinsalz	2000	Borosilikatcrown	27400
3 Kalkspat	9200	7 Quarz	30800
4 Flußspat	11000	8 Topas	52500
Schwerstes Silikatflint	17000	9 Korund	115000
Leichtes Flint	21000	10 Diamant	?

Am besten ist die Vorbedingung zur Messung absoluter Härtewerte bei den isotropen und spröden Gläsern erfüllt. Bei plastischen Materialien, wie Steinsalz, Flußspat, Kalkspat und besonders bei Metallen, wird der Druck auf der Druckfläche sich nach einem anderen Gesetz als bei dem spröden Glase ändern. Er wird bei den plastischen Stoffen gleichmäßiger als bei den spröden verteilt, weil in den plastischen Stoffen die dauernden Verschiebungen um so größer sind, je näher die verschobenen Teile dem Zentrum der durch die Druckwirkung entstandenen Vertiefung liegen.

Außerdem werden sich die beanspruchten Stellen der plastischen Materialien bei ihrer Deformation durch Bildung von Gleitebenen verfestigen und dadurch scheinbar härter werden. Auerbach hat aber gezeigt, daß mit wachsender Belastung P bei plastischen Stoffen $\frac{P}{q}$ sich einem konstanten Grenzwert nähert, und hat diesen Wert der Berechnung der Härte P_1 zugrunde gelegt.

Jedenfalls haben die Härten in kg/qcm für spröde und plastische Materialien nicht dieselbe Bedeutung. Die Härte der plastischen Materialien erscheint gegenüber der der spröden zu groß. Da aber diese Art der Härtemessung doch noch freier von Willkür ist als Ritz- und Bohrproben, so wird man sich an sie zu halten haben,

[1] l. c.

bis für jedes Gleitebenensystem die zu seiner Erzeugung notwendigen Kräfte bestimmt sind. Für einige Metalle folgen die Bestimmungen von Auerbach[1]:

Tabelle 41.

Metall	Härte in kg/qcm	Vergleichs-mineral
Englischer Werkzeugstahl	36100	Quarz
Cu mit etwas Phosphor	14300	Apatit
15 Teile Cu, 2 Teile Zn und 1.5 Teile Sn	12700	
66 % Cu und 34 % Zn	10700	Flußspat
Gold	9700	Kalkspat
Cu mit 0.4 % P	9500	
Silber	9100	
Aluminium mit 6 % Cu	5200	Borsäure
Blei	1000	Gips

Die in dieser Weise bestimmte Härte übertrifft den Fließdruck der betreffenden Metalle (vgl. S. 68) sehr erheblich, weil während der Deformation bei der Härtebestimmung besonders die zentralen Teile der Druckkreise nicht in der Weise ausweichen können, wie bei den Bestimmungen des Fließdruckes. Daher werden bei der Härtebestimmung wohl die maximalen Verfestigungen der Metalle erreicht.

Nahe verwandt mit der Methode von H. Hertz ist das Verfahren von Brinell, welches sich in der Praxis eingebürgert hat, und zu dessen Ausführung ein fertiger Apparat von verschiedenen Firmen geliefert wird. Brinell preßt eine Stahlkugel von 10 mm Durchmesser gegen eine Ebene des Prüfungsstückes unter Drucken von 3000, 1000 und 500 kg je nach der Härte des Materials und mißt die Eindruckkalotte. Der Druck dividiert durch den Flächeninhalt der Eindruckkalotte in Quadratmillimetern gibt die Härtezahl nach Brinell.

Auch die Kugelfallprobe, bei der der Rücksprung eines auf den zu prüfenden Stoff auffallenden Hämmerchens gemessen wird, erfreut sich wegen Wohlfeilheit des betreffenden Apparates einer gewissen Beliebtheit. Zu beachten ist, daß das Verhältnis des Rücksprunges zur Fallhöhe bei Kautschuk 0.4 und bei weichem Eisen 0.38 beträgt, daß also nach dieser Probe Kautschuk härter als weiches Eisen wäre.

Die Technik hat sich für ihre Zwecke eine Reihe von Prüfungsarten geschaffen, welche den Beanspruchungen, für die das Material

[1] *Ann. d. Phys.* 3, 108 (1900).

hergestellt wird, möglichst angepaßt sind. Als solche sind zu nennen: die Schlag-, die Kerbzug-, die Kerbbiege-, die Kerbschlag-Probe und Versuche über die Wirkung von Bohr- und Schneidevorrichtungen auf das zu untersuchende Material. Denn mit der Angabe der Zug- oder Druckfestigkeit und Härte ist im allgemeinen das Material noch nicht hinreichend beschrieben. Ein Material kann eine hohe Zugfestigkeit und Härte besitzen, aber spröde sein. Um hierüber etwas auszusagen, werden bei den Zugfestigkeitsproben die dauernden Verlängerungen der Probestäbe nach dem Zerreißen und die dauernden Verkleinerungen des Querschnittes an der Reißstelle gemessen. Die Technik sucht in der Regel nach Materialien, die neben hoher Festigkeit und Härte doch noch plastisch sind. Die Plastizität eines Materials wird durch die Fähigkeit seiner Kristallite, bei Überanspruchung Gleitebenen zu bilden, bestimmt. Daher würde ein Material, in dessen Kristalliten Gleitebenen in großer Zahl und in vielen Richtungen erst bei der Wirkung sehr hoher Kräfte eintreten, sowohl fest als hart, aber auch plastisch sein. Da die Fähigkeit zur Gleitebenenbildung an den Kristalliten schwer quantitativ zu bestimmen und die Kräfte, die sie erzeugen, ebenfalls schwer zu messen sind, so weiß man über die Elemente, welche die Anwendbarkeit metallischer Körper bestimmen, nicht genug, um auf Grund der elastischen Eigenschaften und der Fähigkeit, Gleitebenen zu bilden, die technologischen Eigenschaften des Materials selbst ableiten zu können.

a) Die Abhängigkeit der Härte und des Fließdruckes von der Zusammensetzung in einer Mischkristallreihe.

Kurnakow und Žemcžužny[1] haben gezeigt, daß die Härte und der Fließdruck durch isomorphe Beimengung des einen Stoffes zum anderen und umgekehrt immer wachsen, so daß die Härte und der Fließdruck einer Reihe von Mischkristallen ausgeprägte Maxima bei mittleren Zusammensetzungen der lückenlosen Mischkristallreihe haben. Diese Regel scheint ganz allgemein bei metallischen und nichtmetallischen Mischkristallen zuzutreffen.

Ihr Grund ist in einem ganz allgemeinen Verhalten der Moleküle zweier Stoffe zueinander zu suchen. Dieses Verhalten läßt

---

[1] Kurnakow u. Žemcžužny, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **54**, 149 (1907); **60**, 1 (1908); **64**, 149 (1909); Kurnakow u. Puschin, **68**, 123 (1910); Kurnakow u. Smirnow, **72**, 31 (1911).

sich dahin formulieren, daß die Attraktionskräfte zweier verschiedener Moleküle immer größer sind als die Attraktionskräfte zweier gleichartiger Moleküle in derselben Mischung.[1] Infolgedessen wächst, wie der Verfasser gezeigt hat, der innere Druck (Binnendruck K), der durch die Summe der Attraktionskräfte pro Flächeneinheit bestimmt wird, in einer Flüssigkeit durch Zusatz eines zweiten Stoffes, und der innere Druck K hat bei mittleren Zusammensetzungen ein Maximum.

Die Härte und der Fließdruck sind Eigenschaften, die allerdings nicht proportional dem inneren Druck sind, wohl aber mit ihm wachsen bzw. abnehmen. Aus der Regel von Kurnakow und Žemcžužny folgt also, daß der innere Druck in einer Reihe von Mischkristallen bei mittleren Zusammensetzungen derselben ein Maximum hat, und hieraus folgt, daß auch im anisotropen Zustand, wie es für den isotropen schon bekannt ist, die Attraktion zweier fremder Moleküle größer ist als die zweier gleichartiger Moleküle.

Wenn die beiden zu mischenden Stoffe keine Verbindungen eingehen, so sollte das Maximum des inneren Druckes bei einer Mischung gleicher Molekülzahlen beider Stoffe liegen. Wenn sie aber miteinander Verbindungen eingehen, so verschiebt sich die Konzentration des Maximums.

Die Härte der Metallverbindungen ist größer als die beider Komponenten. Eine Zusammenstellung hierüber gaben Kurnakow und Žemcžužny (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* **60**, 35). Bei den Verbindungen, in die auch nichtmetallische Stoffe eingehen, kommt aber auch der Fall vor, daß die Verbindung weicher ist als die weniger harte Komponente. So ist die Härte des Molybdänglanzes MoS_2 nach der Mohsschen Skala etwa 1.2, während die des Schwefels 2 und die des Molybdäns 8.5 ist.

Kurnakow und Žemcžužny haben die Härte entweder mit dem Sklerometer bestimmt, indem sie mit einem Stahlstift bei konstanter Belastung desselben Striche auf einer Schliffebene des zu untersuchenden Objektes zogen und die Härte umgekehrt proportional der Strichbreite setzten, oder sie bestimmten die Härte nach Brinell.

In den folgenden Reihen von Mischkristallen fanden sie sehr deutlich ausgeprägte Maxima der Härte bei mittleren Atomkonzen-

[1] G. Tammann, *Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen.* L. Voss Leipzig. 1907, S. 35.

trationen der Mischkristalle: Cu–Ni, Au–Ag, Au–Cu, $CaSiO_3$-$MnSiO_3$ (Maximum zwischen 15 bis 30 % $CaSiO_3$). Außerdem bestimmten sie den Druck, unter dem beim Fließen aus einer zylindrischen Bohrung stationäre Ausflußgeschwindigkeiten für die Konglomerate einer Reihe von Mischkristallen erreicht wurden. Für die Mischkristalle von AgCl und AgBr, KBr und KJ, p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol, Stearin- und Palmitinsäure, Indium und Blei sowie Thallium und Blei wurden bei mittleren Molekularkonzentrationen sehr deutlich ausgeprägte Maxima des Fließdruckes gefunden.

b) Der Druck, bei dem sich die ersten Gleitlinien bilden, und die Brinell-Härte.

Für die Mn–Cu-Legierungen liegen Bestimmungen beider Eigenschaften vor. Die Brinell-Härte BH ist von Guillet[1] und Wologdin[2] und die Drucke uE, bei denen sich in den Mischkristalliten der Mn–Cu-Legierungen Gleitebenen bilden, sind vom Verfasser[3] bestimmt worden. Beide Drucke in kg/qcm sind nebst dem Quotienten $\frac{BH}{uE}$ im folgenden zusammengestellt.

Tabelle 42.

Cu–Mn-Legierungen.

Mn-Gehalt in Gew.-Proz.	0	10	20	30	40	50
BH	5000	7200	7600	13000	14600	18700 kg/qcm
uE	203	220	243	290	330	342 kg/qcm
$\frac{BH}{uE}$	24.6	32.5	31.3	44.8	44.2	54.7

Der Druck der Brinell-Härte übertrifft also nicht nur den der unteren Elastizitätsgrenze, bei dem die ersten Gleitebenen sich bilden, sondern auch den Druck der oberen Elastizitätsgrenze, bei dem das Fließen eines an zwei gegenüberliegenden Ebenen beanspruchten Würfels beginnt. Dieser Druck beträgt beim Cu 2780 kg/qcm, während die Brinell-Härte für Cu 5000 kg/qcm beträgt. Da bei der Brinell-Probe ein großer Teil des Druckes sich seitlich verteilt und das Material außerdem durch die erhebliche Deformation stark verfestigt wird, so ist dieses Resultat verständlich. Ferner ist der Quo-

[1] *Étude industr. des alliages* p. 757, 1908.
[2] *Revue de Metallurgie* 1907, 36.
[3] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **80**, 687 (1911).

tient $\frac{BH}{uE}$ nicht unabhängig von der Brinell-Härte, sondern wächst mit ihr beträchtlich an.

Die Kräfte, welche die Bildung verschiedener Gleitebenensysteme und die Verschiebung auf Gleitebenen verschiedener Systeme bewirken, sind im allgemeinen verschieden. Sie sind in der Regel kleiner als die Bruchfestigkeit eines Kristalls, der in einer Weise beansprucht wird, daß sich bei seiner Deformation bis zum Bruch keine Gleitebenen bilden. Könnte man alle diese Kräfte bestimmen, so würde jede derselben eine andere Abhängigkeit von der Zusammensetzung einer Mischkristallreihe zeigen. Die Brinell-Probe und die sklerometrisch gemessene Härte geben ein Bild dieser Abhängigkeit entweder für das Gleitebenensystem höchster Kraft oder für die Bruchfestigkeit der durch Gleitebenenbildung entstandenen Elementarkristalle.

6. Die Spannung an einer Elektrode aus einer binären Legierung.

Die Spannung π an einer reversibeln Elektrode, die aus einem einzigen Metall besteht und in die Lösung eines Salzes dieses Metalls taucht, ist nach Nernst bekanntlich

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}.$$

Hier bedeuten R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit der Metallionen, F 1 Faraday, P die elektrolytische Lösungstension des Metalls und p den osmotischen Druck der Metallionen im Elektrolyten. Ersetzt man im Elektrolyten einen Teil der Ionen des Metalls M_1 durch die des Metalls M_2, so wird der osmotische Druck der Ionenart M_1 abnehmen und π daher wachsen. Dasselbe würde für die Spannung der reversibeln Elektrode des zweiten Metalls M_2 bei Zusatz von M_1 zum Elektrolyten gelten. Stellt man sich die Spannungen zweier reversibeln Elektroden M_1 und M_2 gegen Mischungen der beiden Metallsalze oder ihrer Lösungen, deren Ionenzahl konstant ist, in denen aber ein Teil der Ionen von M_1 sukzessive durch die Ionen von M_2 ersetzt ist, graphisch dar[1],

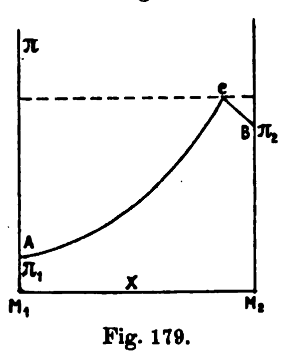


Fig. 179.

[1] Reinders, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **42**, 225 (1903).

so wird sich die Spannung der Elektrode M_1 auf einer Kurve AC und die der Elektrode M_2 auf einer Kurve BC ändern (Fig. 179). Auf der Konzentrationsachse M_1 M_2 ist der Anteil der Ionen M_2 an der konstanten Ionenkonzentration $x = \frac{C_{M_2}}{C_{M_1} + C_{M_2}}$ aufgetragen.

Bei der Konzentration des Punktes C Fig. 179 schneiden sich die beiden Kurven, welche die Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit von den Ionenanteilen im Elektrolyten angeben. Dieser, aber auch nur dieser gemischte Elektrolyt C ist mit beiden Metallen im elektrolytischen Gleichgewicht, alle anderen Elektrolytmischungen sind nur mit einem Metalle im Gleichgewicht. Ändert man die konstante Gesamtkonzentration der Ionen, so wird bei Verkleinerung derselben die Spannungskurve nach größeren, bei Vergrößerung nach kleineren Spannungen hin verschoben.

Für die Gleichgewichtsspannung beider Metalle ist:

$$\pi_1 = \pi_2,$$

also

$$\frac{1}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{1}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}$$

oder

$$\left(\frac{P_1}{p_1}\right)^{\frac{1}{n_1}} = \left(\frac{P_2}{p_2}\right)^{\frac{1}{n_2}},$$

und wenn $n_1 = n_2$ ist, so folgt

$$P_1 : P_2 = p_1 : p_2 .$$

Es verhalten sich also die elektrolytischen Lösungstensionen beider Metalle wie die Konzentrationen ihrer Ionen im Elektrolyten, wenn beide Metalle mit dem gemischten Elektrolyten im Gleichgewicht sind.[1]

Da die elektrolytischen Lösungstensionen der Metalle außerordentlich verschieden sind, so wird die Konzentration des Schnittpunktes C, Fig. 179, in der Nähe von M_1 oder M_2 liegen.

Würde man einen Elektrolyten von der Konzentration des Punktes C elektrolysieren, so würden sich beide Metalle abscheiden. Da aber diese Lösung sehr arm an M_1-Ionen ist, so müßte die Ausscheidung sehr langsam und unter beständiger Erneuerung des Elektrolyten an der Elektrode vor sich gehen, da sich sonst fast nur M_2, praktisch reines M_2 ausscheidet. Die Abscheidung von M_1

[1] Nernst, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **22**, 540 (1897).

aus einer an den Ionen des Metalls M_1 relativ reichen Lösung wird beim Überschreiten der Spannung π_1 erfolgen; während seiner Abscheidung wird dann die Spannung längs AC steigen. In Wirklichkeit verläuft AC etwas anders, als der Deutlichkeit wegen gezeichnet ist: π_1 steigt stärker erst in M_2-reicheren Elektrolyten an, so daß die Spannung bei der Elektrolyse nur wenig erhöht zu werden braucht, um M_1 bis auf geringe, nicht mehr nachweisbare Reste aus dem Elektrolyten zu entfernen.

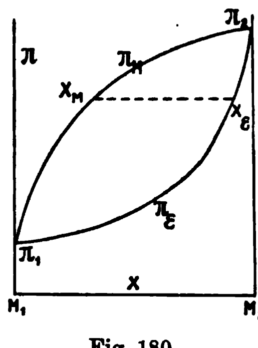
Bringt man in die Lösung der Zusammensetzung des Punktes C eine Reihe von Legierungen, die nur aus den beiden reinen Metallen M_1 und M_2 bestehen, so wird die Gleichgewichtsspannung aller dieser Legierungen dieselbe, nämlich die des Punktes C sein. Experimentell findet man die Spannung des unedleren Metalles M_2, da der Punkt C sehr nahe an der Achse BM_2 liegt. Wenn in der Legierungsreihe mit abnehmender Menge von M_2 das Eutektikum zwischen den Kristalliten von M_1 fast verschwindet, so daß es mit dem Elektrolyten nicht mehr in Berührung kommt, so wird die Spannung auf den Wert π_1 sinken. Findet man für M_2-arme Legierungen einen Wert zwischen π_1 und π_2, so kann das dadurch bedingt sein, daß infolge Entnahme zu großer Stromstärken die Legierung nicht mehr auf den Wert π_2 aufgeladen wird. Wenn diese Fehlerquelle ausgeschlossen ist, so würde ein solcher Befund auf eine geringe Löslichkeit von M_2 in den Kristalliten von M_1 hinweisen.

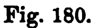
Bilden die beiden Metalle eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, so wird sich die elektrolytische Lösungstension mit der Zusammensetzung der Mischkristalle kontinuierlich von der Spannung π_1 des Metalles M_1 bis zu π_2 des Metalles M_2 auf der Kurve π_M ändern. Entsprechend wird für die Abhängigkeit der Spannung von der Zusammensetzung des gemischten Elektrolyten, der mit den Mischkristallen im Gleichgewicht ist, die kontinuierliche Kurve π_e gelten. Da das Verhältnis der Molekülmengen von M_1 und M_2 im Mischkristall im allgemeinen von dem der Ionenmengen im Elektrolyten verschieden sein wird, so werden die Gleichgewichtskonzentrationen der Mischkristalle und der Elektrolytgemische auf zwei verschiedenen Kurven liegen. Für einen bestimmten Spannungswert gibt die Kurve π_M die Zusammensetzung x_M des Mischkristalles und die Kurve π_e das Verhältnis x_e der Ionen im Elektrolyten an (Fig. 180).

Tritt in der Reihe der Mischkristalle eine Lücke auf, so sind die beiden gesättigten Mischkristalle A und B miteinander und in-

folgedessen auch mit ein und demselben gemischten Elektrolyten C im Gleichgewicht.

Es sind hier nach **Reinders** zwei Fälle möglich. Erstens kann das Verhältnis C der beiden Ionenmengen im Elektrolyten in die Mischungslücke fallen; in diesem Falle kann die Spannung von M_2 kleiner sein als in dem gesättigten Mischkristall B (Fig. 181). Zweitens




Fig. 180.

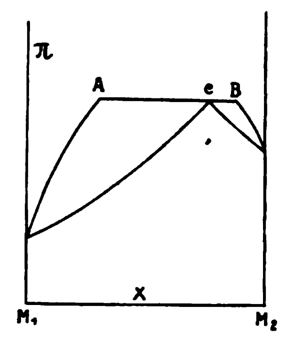


Fig. 181.

kann das Verhältnis C der M_2-Ionen zu ihrer Gesamtmenge größer sein, als das der M_2-Moleküle zur Gesamtmenge im Mischkristall B; dann muß die Gleichgewichtsspannung der beiden gesättigten Mischkristalle A und B kleiner als die von M_2 sein (Fig. 182).

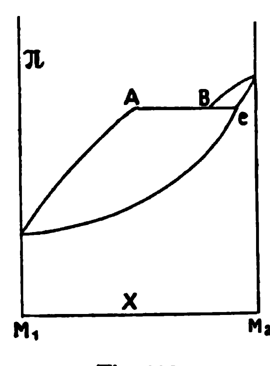


Fig. 182.

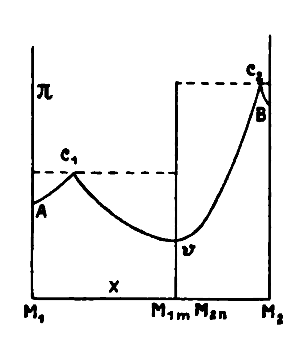


Fig. 183.

Wenn die beiden Metalle eine Verbindung $M_{1m} M_{2n}$ bilden, ohne daß in dem System Mischkristalle auftreten, so werden für die Legierungen von M_1 bis zur Verbindung und ebenso für die Legierungen von der Verbindung bis M_2 die Verhältnisse der Fig. 179 gelten. Die Linie $A\ C_1\ v\ C_2\ B$ (Fig. 183) wird also die Abhängigkeit der Spannungen von dem Verhältnis x der Ionenmengen im Elektrolyten

angeben. Das Minimum der Kurve $C_1 v C_2$ wird bei dem Werte von x liegen, für den das Verhältnis der Ionenmengen im Elektrolyten gleich wird dem des Mengenverhältnisses von M_1 und M_2 in der Verbindung. Die Spannungen der Legierungen, die mit den gemischten Elektrolyten im Gleichgewicht sind, werden sich mit ihrer Zusammensetzung im allgemeinen nicht ändern. Nur bei der Zusammensetzung der Verbindung wird ein diskontinuierlicher Anstieg eintreten, sowie in der Legierungsreihe die Kristallite von M_1 durch die von M_2 ersetzt werden. Eine nicht ganz diskontinuierliche Zunahme der Spannung würde darauf deuten, daß die Verbindung mit M_1 oder M_2 oder auch mit M_1 und mit M_2 Mischkristalle bildet. Bei diesbezüglichen Versuchen hätte man aber darauf zu achten, daß die geringen Mengen von Eutektikum, welche die an der Verbindung reichen Legierungen enthalten, mit dem Elektrolyten auch wirklich in Berührung kommen. Um das mit möglichster Sicherheit zu erreichen, hätte man die zu untersuchenden Legierungen zu zerkleinern.

Die Spannungen von Legierungsreihen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung sind von Herschkowitsch[1] und Puschin[2] bestimmt worden. Beide brachten die Legierungen in eine Lösung bestimmter Konzentration des unedleren Metalles. Es lagen also anfangs nicht die Bedingungen des Gleichgewichts im Elektrolyten vor. In den meisten Fällen mag sich aber die Gleichgewichtszusammensetzung im Elektrolyten von selbst hergestellt haben. Natürlich wird dadurch die Zusammensetzung der Oberfläche des kompakten Legierungsstückes verändert, wodurch eine neue Fehlerquelle entsteht.

In relativ einfachen Fällen, in denen die beiden reinen oder fast reinen Metalle oder diese und eine Verbindung die Legierungen bilden, ist das, was zu erwarten war, gefunden worden. Die Legierungen zeigten nämlich die Spannungen des unedleren Metalls bis nahe zum Verschwinden dieses Metalls in der Legierung, und der Wechsel der beiden Metalle bei der Legierung, die nur die Verbindung enthält, wurde, wie zu erwarten ist, durch eine sehr starke Änderung der Spannung angezeigt. Aber zu einer eingehenderen Prüfung der Nernst-Reindersschen Theorie der Abhängigkeit der Spannungen von der Zusammensetzung der Legierungen, speziell zur

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **27**, 123 (1898).
[2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **56**, 1 (1908).

Bestimmung der Grenzen von Mischungslücken, reichen diese Beobachtungen nicht hin, da sie zum Teil zu einer Zeit ausgeführt wurden, als der Aufbau der Legierungen noch nicht genügend bekannt war; infolgedessen ist die Zahl der Beobachtungen in der Nähe der Grenzen der Mischungslücken noch nicht hinreichend. Besonders bei der Untersuchung der Legierungsreihen mit mehreren Mischungslücken stimmen die Änderungen der Spannungen mit denen des Aufbaues der Legierungen, wie sie die thermische Analyse in Verbindung mit der mikroskopischen Untersuchung ergab, nicht genügend überein. Es gilt das für die Zn-Cu-, Sn-Cu-, Zn-Au-, Sn-Au- und andere Legierungen mit mehreren Verbindungen und mehreren Mischungslücken.

Auch für eine lückenlose Mischkristallreihe ist bisher die kontinuierliche Änderung der Spannung mit der Zusammensetzung der Mischkristalle nicht erwiesen worden. Hier gerade wäre es von größter Bedeutung, die Legierungen mit gemischten Elektrolyten in Berührung zu bringen, deren Ionenverhältnis der Gleichgewichtsspannung entspricht, damit an ihren Oberflächen keine Konzentrationsänderungen eintreten. Dieses Ionenverhältnis im gemischten Elektrolyten könnte angenähert durch Vorversuche über seine Wirkung auf den Mischkristall festgestellt werden. Man hätte die Ionenmenge des edleren Metalls so lange zu vermehren, bis der Mischkristall des edleren Metalls aus dem Elektrolyten nicht mehr ausfällt, und womöglich diese Vermehrung so weit zu treiben, bis das unedlere Metall vom Mischkristall gefällt wird.

7. Das elektrische Leitvermögen binärer Legierungen.

Der Widerstand r eines metallischen Zylinders ist proportional seiner Länge l, und umgekehrt proportional seinem Querschnitt q.

$$r = \varrho \frac{l}{q}.$$

Setzt man $l = 1$ cm und $q = 1$ qcm, so ist $r = \varrho$. Den Widerstand eines gleichmäßig vom Strom durchflossenen Würfels von 1 cm Kantenlänge nennt man den spezifischen Widerstand des Metalls, und seinen reziproken Wert das spezifische Leitvermögen. Da das Leitvermögen durch das Volumen des Leiters bestimmt wird, so wird man zur Darstellung der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung des Körpers die Zusammensetzung in Volumen-

prozenten ausdrücken. Man vergleicht also das Leitvermögen oder den Widerstand gleicher Volumen, in denen variable Mengen der Metalle A und B vorhanden sind.

a) Die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung.

Matthiessen[1] hat auf Grund vieler Messungen die Abhängigkeit des Leitvermögens der Legierungen von ihrer auf gleiche Volumen bezogenen Zusammensetzung in zwei Hauptgruppen teilen können. Bei den Legierungen der einen Gruppe ist diese Abhängigkeit eine fast lineare, wie bei den Legierungen Sn–Zn, Sn–Pb, Sn–Cd, Pb–Cd und Zn–Cd. Bei denen der anderen Gruppe nimmt das Leitvermögen des reinen Metalls durch Zusätze außerordentlich stark ab. Die Kurve, welche die betreffende Abhängigkeit für die ganze Legierungsreihe zweier solcher Metalle wiedergibt, gleicht einer Kettenlinie, aber nicht der gewöhnlichen Kurve, in der eine Kette mit gleichschweren Gliedern zwischen ihren beiden Befestigungspunkten, den Werten des Leitvermögens der beiden reinen Metalle, hängen würde, sondern einer Kette, deren Gliedermasse mit der Entfernung von den beiden Befestigungspunkten stark abnimmt. Diese Form der starken Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung tritt zum Beispiel bei den Legierungen Au–Ag, Au–Cu, Cu–Ni und Co–Ni auf.

Le Chatelier[2] hat zuerst diese Verschiedenheit in der Abhängigkeit des Leitvermögens der Legierungen von der Zusammensetzung auf eine Verschiedenheit ihres inneren Aufbaues zurückgeführt. Er nahm an, daß die lineare Abhängigkeit dann auftritt, wenn die Legierung aus den Kristalliten der beiden reinen Metalle besteht, und daß die starke Erniedrigung des Leitvermögens durch Existenz von Mischkristallen bedingt wird.

Als dann die Kenntnis der Zustandsdiagramme der Legierungen sich wesentlich erweitert hatte, konnten Guertler[3] und Kurnakow[4] mit seinen Mitarbeitern die Vermutungen Le Chateliers bestätigen. Besonders Kurnakow mit seinen Mitarbeitern hat durch experimentelle Untersuchungen die Kenntnis des Gebietes wesentlich ge-

---

[1] *Pogg. Ann.* **108**, 428 (1858); **110**, 190, 222 (1860).

[2] *Revue générale des Sciences* **6**, 531 (1895).

[3] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **51**, 397 (1906).

[4] *Ber. d. Polytechn. Inst. St. Petersburg* **6**, 569 (1906) und *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **54**, 149 (1907).

fördert und auch den Zusammenhang des elektrischen Leitvermögens mit den elastischen Eigenschaften der Legierungen dargelegt. Auch Benedicks[1] war schon früher zu dem Resultat gelangt, daß gleiche molekulare Mengen verschiedener Metalle, gelöst im α-Eisen, den Widerstand desselben um gleiche Beträge erhöhen, und daß sie auf die Härte des Eisens in ähnlicher Weise wirken.

Allgemein kann die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Volumenkonzentration der einen Komponente durch zwei Sätze beschrieben werden:

Bei den Legierungen, die aus zwei Kristallarten bestehen, ändert sich das Leitvermögen angenähert linear mit der Volumenkonzentration, und bei Legierungen, die aus einer Kristallart bestehen, ändert es sich auf einer Kurve, indem es mit wachsender Konzentration der einen Komponente, ausgehend von der anderen reinen Komponente, zuerst sehr stark, dann langsam abnimmt. Die Metallverbindungen verhalten sich in dieser Beziehung ähnlich den Komponenten.

Man braucht also nur die Werte des Leitvermögens der Komponenten, der Verbindungen und der gesättigten Mischkristalle zu kennen, um mit Hilfe dieser Regeln die gebrochene Linie konstruieren zu können, welche die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung der ganzen Legierungsreihe wiedergibt.

In Fig. 184 gibt die Linie $ABCDEFGHJ$ die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens der Mg–Ag-Legierungen von der Zusammensetzung wieder.[2] Die Linie $KLMNOQ$ stellt die Temperaturen des Beginns der Kristallisation dar. In den schraffierten Feldern besteht jede Legierung aus einer Kristallart, in den nicht schraffierten aus zwei Kristallarten. Innerhalb der schraffierten Felder ändert sich das Leitvermögen auf Kurven, die von den Werten für die Komponenten Ag und Mg und für die Verbindung MgAg steil abfallen; innerhalb der nicht schraffierten Flächen findet diese Änderung auf nahezu geraden Linien statt. Die Kristalle der Verbindung Mg_3Ag nehmen kein Ag in sich auf, wohl aber etwa 2.5 Atomproz. Mg. Auch hier tritt infolge der Mischkristallbildung eine merkliche Erniedrigung des Leitvermögens ein.

Wenn aber das Zustandsdiagramm der Mg–Ag-Legierungen nicht schon vor Untersuchung der Abhängigkeit des Leitvermögens bekannt

[1] *Recherches sur l'acier au carbone Upsala* 1904 und *Zeitschr. f. phys. Chem.* **40**, 545 (1902).

[2] Smirnow u. Kurnakow, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **72**, 31 (1911).

gewesen wäre, so hätte man auf Grund dieser Abhängigkeit die Verbindung Mg_3Ag leicht übersehen können. Auch zur Ermittelung der Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalls P_2 wäre die Bestimmung der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Konzen-

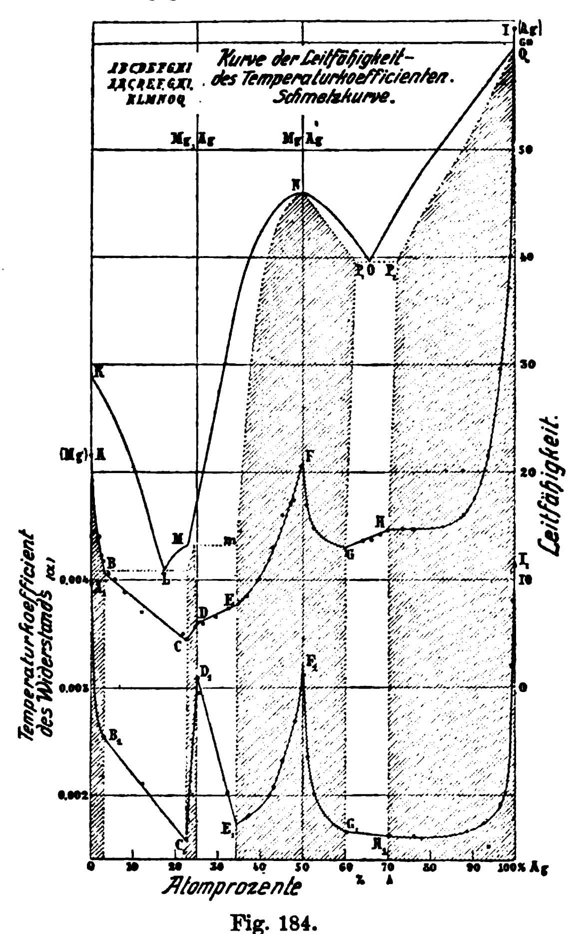


Fig. 184.

tration der Legierung nicht geeignet, da sich das Leitvermögen in der Nähe seiner Zusammensetzung nur wenig oder gar nicht mit der Konzentration ändert. Noch schwieriger würde es sein, in dieser Weise die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles m (Punkt E) zu bestimmen, weil der Knick bei E sehr schwach ausgeprägt ist.

Eine allgemeine Methode zur Bestimmung der Konstitution der Legierungen läßt sich auf die Konzentrationsabhängigkeit

des Leitvermögens also nicht gründen, wohl aber läßt sich, wenn die Konstitution der Legierungen bekannt ist, die Zahl der Leitvermögens-Bestimmungen sehr erheblich einschränken. Im allgemeinen wird es dann hinreichend sein, die Bestimmungen für die Verbindungen und die gesättigten Mischkristalle auszuführen.

Bei diesen Bestimmungen hat man besonders bei spröden Legierungen — die Metallverbindungen sind ausnahmslos nicht duktil — ziemliche Schwierigkeiten zu überwinden. Wenn das Material sich nicht zu Draht verarbeiten läßt, so kann es durch Einsaugen seiner Schmelze in vorgewärmte, innen berußte Porzellan- oder Glasröhrchen in Stäbchenform gebracht werden.[1] In dieser Weise wurden auch die Mg–Ag-Legierungen geformt, da nur die Legierungen mit 0 bis 7 Atomproz. Mg zu Draht verarbeitet werden konnten.

Fig. 185[2] stellt die fast lineare Abhängigkeit des Leitvermögens einiger Legierungen des Cd nach den Messungen von Matthiessen dar. Man sieht, daß dieselbe bei den Sn–Cd-Legierungen am besten der geraden Linie folgt. Bei 122° bildet sich in den kristallisierten, aus fast reinem Cd und dem Sn-reichen Mischkristall mit etwa 2% Cd bestehenden Legierungen die Verbindung $CdSn_4$ (?). Die Existenz dieser Verbindung wird demnach durch die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung nicht angezeigt.

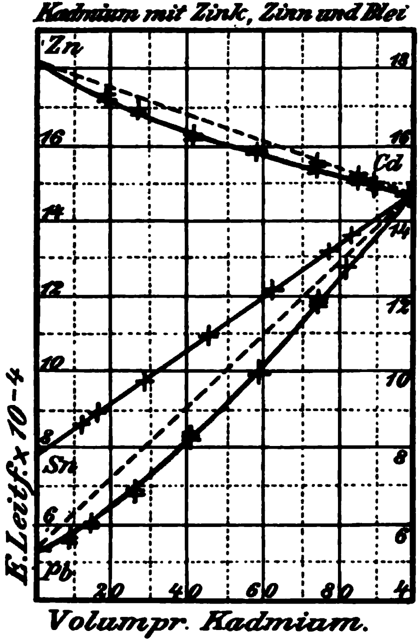


Fig. 185.

Den Kurventypus bei lückenloser Mischbarkeit im Kristallzustande bringt Fig. 186[2] zum Ausdruck.

Nicht immer konnte für die aus zwei Kristallarten bestehenden Legierungen die zu erwartende fast lineare Abhängigkeit des Leit-

[1] Stepanow, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 78, 1 (1912).

[2] Guertler, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 51, 401 (1906).

vermögens von der Zusammensetzung bestätigt werden. Stepanow hat bei den Mg-reicheren Legierungen des Sn, Pb, Zn und Bi, welche aus fast reinem Mg und je einer Verbindung der genannten Metalle bestehen, sehr erhebliche Abweichungen von der zu erwartenden linearen Abhängigkeit gefunden. Das Leitvermögen des Mg sinkt hier außerordentlich stark bei kleinen Zusätzen der genannten Metalle, so daß man glauben könnte, daß das Mg mit denselben Mischkristalle bildet. Nach den Untersuchungen von Grube[1] ist das aber nicht der Fall. Es scheinen sich hier entweder Lücken zwischen den Kristalliten oder die Produkte der Einwirkung Mg-reicher Schmelzen auf die Schmelzgefäße geltend zu machen.

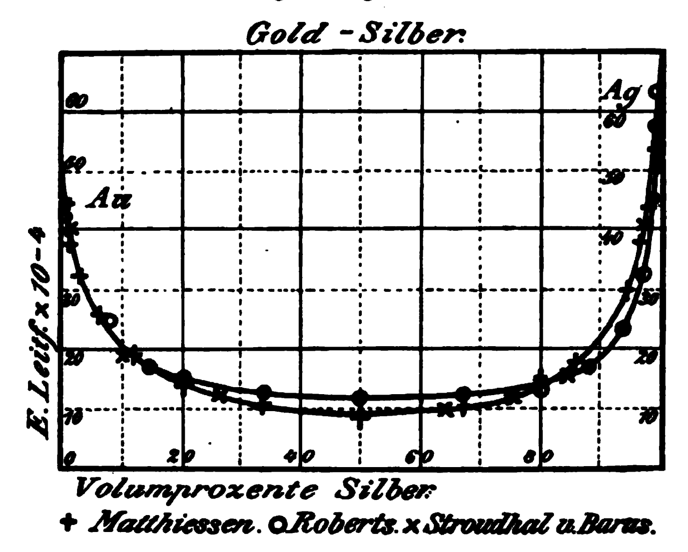


Fig. 186.

Auch aus diesen Abweichungen ist wiederum ersichtlich, wie wenig sich die Feststellung der Linie des Leitvermögens zu Schlüssen auf die Struktur der Legierungen eignet. Nur wenn das Zustandsdiagramm auf Grund thermischer und mikroskopischer Untersuchungen festgelegt ist, kann die Linie des Leitvermögens zu einer Bestätigung der sie betreffenden allgemeinen Regeln führen, oder, falls Abweichungen auftreten, zu einer näheren Untersuchung der Gründe dieser Abweichungen. Ganz unzulässig ist es aber, allein auf Grund der Linie des Leitvermögens die Existenz von Verbindungen und Mischkristallreihen zu behaupten.

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **44**, 117 (1905); **46**, 76 (1905); **49**, 72 (1906).

Die Metalle mit hohen Schmelzpunkten bilden in der Regel mit anderen Metallen eine am hochschmelzenden Metall reiche Mischkristallreihe. Dementsprechend hat man zu vermuten, daß der Zusatz eines fremden Metalls zu einem hochschmelzenden Metall dessen Leitvermögen erheblich herabdrücken wird.

In der Tat wird das Leitvermögen von Fe[1] durch kleine Zusätze von Au, Sn, Co, Ni, Mn, Al, C erheblich verkleinert, und ein Zusatz von Fe, Mn, Cu, Ag, Au, Ir, Pd und Rh zu Pt erniedrigt aus demselben Grunde das Leitvermögen des Pt.[2]

b) Der Temperatureinfluß auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen.

Matthiessen[3] hat auf Grund seiner Bestimmungen des Leitvermögens der Legierungen bei 0° und 100° einfache Regeln über die Abhängigkeit des Temperatureinflusses von der Zusammensetzung gefunden.

Bezeichnet ϱ_{100} den spezifischen Widerstand bei 100° und ϱ_0 den bei 0°, sowie $\varkappa_{100}$ und $\varkappa_0$ die entsprechenden Werte des Leitvermögens, so gilt:

$$\frac{\varrho_{100} - \varrho_0}{\varrho_{100}} = \frac{\varkappa_0 - \varkappa_{100}}{\varkappa_0} = \frac{P}{100}.$$

P ist also die prozentische Zunahme des Leitvermögens bei Temperaturerniedrigung von 100° auf 0°.

Berechnet man für eine Legierung nach der Mischungsregel für Volumenprozente der Komponenten das Leitvermögen $\varkappa_m$ und in derselben Weise seine Änderung mit der Temperatur P_m, bedeuten ferner $\varkappa$ und P die wirklich gefundenen Werte, so gilt nach Matthiessen:

$$\frac{P}{P_m} = \frac{\varkappa}{\varkappa_m} = \frac{\varrho_m}{\varrho}.$$

Diese Beziehung gilt allgemein, gleichgültig, ob die Legierung aus einer oder aus zwei Kristallitenarten besteht.

Die reinen Metalle und ihre Verbindungen[4] haben nahezu denselben P-Wert, etwa 29. Für Legierungen, die aus zwei Kristallarten bestehen, ist $\frac{\varkappa}{\varkappa_m} = 1$, und $P = P_m$. Wenn diese beiden Kristall-

---

[1] Barret, Brown u. Hadfield, *Journ. Inst. Electr. Engin.* **31**, 674 (1902).

[2] Barus, *Sill. Amer. Journ. Science* (3) **36**, 427 (1888); Dewar u. Fleming, *Phil. Mag.* (5) **36**, 271 (1893).

[3] *Pogg. Ann.* **112**, 353 (1861); **122**, 19 (1864).

[4] Stepanow, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **78**, 30 (1912).

arten aus den reinen Metallen oder ihren Verbindungen bestehen, so ist P nahezu gleich 29. Wenn dagegen ein Mischkristall in der Legierung enthalten ist, so ist der Wert von P erheblich kleiner.

Der Widerstand einer aus Mischkristallen bestehenden Legierung läßt sich ausdrücken als Summe zweier Glieder: eines Widerstandes, der sich nach der Mischungsregel aus den Widerständen der beiden reinen Metalle berechnen läßt, und eines Zusatzwiderstandes, der die Wirkung der Mischkristallbildung zum Ausdruck bringt. Man kann nun zeigen, daß, wenn die Regel von Matthiessen gilt, dieser Zusatzwiderstand von der Temperatur unabhängig ist.

Im allgemeinen hat sich die Regel von Matthiessen bewährt, doch kommen bei einigen aus Mischkristallen bestehenden Legierungen auch negative Werte von P vor, während die Regel nur positive Werte voraussieht. Die Grenzen der Regel bei höheren und ganz tiefen Temperaturen sind noch nicht bestimmt worden.

In Fig. 184, S. 342, stellt die Linie $A_1 B_1 C_1 D_1 E_1 F_1 G_1 H_1 J_1$ die Abhängigkeit der gefundenen P-Werte (Temperaturkoeffizienten zwischen 25 und 100°) von der Zusammensetzung dar. Diese Linie verläuft ganz analog der Linie, welche die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung der Mg–Ag-Legierungen darstellt. Wenn man diese kennt, so läßt sich P nach der Regel von Matthiessen berechnen. Man erkennt aber auch hier wieder, daß sich auf die Abhängigkeit der P-Werte von der Zusammensetzung eine allgemeine Methode zur Unterscheidung von Legierungsreihen mit einer und zwei Kristallarten nicht gründen läßt. Würde man nicht auf Grund thermischer und mikroskopischer Untersuchung der Legierungen wissen, daß die Legierungen zwischen den Punkten G_1 und H_1 aus den beiden gesättigten Mischkristallen P_1 und P_2 bestehen, so würde man auf Grund der Linie der Temperaturkoeffizienten annehmen, daß die Verbindung Mg–Ag mit Ag eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet.

Bei den aus Mischkristallen bestehenden Legierungen ist der spezifische Widerstand groß, seine Änderung mit der Temperatur aber gering. Infolgedessen haben gerade diese Legierungen zur Herstellung von Drahtwiderständen für Meßzwecke Anwendung gefunden. Das Konstantan mit 60% Cu und 40% Ni und das Manganin mit 84% Cu, 12% Mn und 4% Ni haben beide große spezifische Widerstände und kleine Temperaturkoeffizienten derselben.

c) Leitvermögen und Härte.

Kurnakow und seine Mitarbeiter haben die Konzentrationsabhängigkeit des elektrischen Leitvermögens und der Härte, die sie entweder sklerometrisch oder nach dem Verfahren von Hertz-Brinell (S. 330) bestimmten, verfolgt und gefunden, daß die Härte wächst, wenn durch Mischkristallbildung das Leitvermögen abnimmt. Auch die Metallverbindungen haben in der Regel eine größere Härte als ihre Komponenten. Fig. 187 stellt die Linie der Härtezahlen nach Brinell (Linie $SKL_1LMNOPQ$) und die des elektrischen Leitvermögens ($ABCDEFGHJ$) für die Mg-Ag-Legierungen dar.[1] Die Felder der aus einer Kristallart, aus Mischkristallen, bestehenden Legierungen sind schraffiert, in den nicht schraffierten Feldern bestehen die Legierungen aus zwei Kristallarten (siehe auch Fig. 184). Wenn die Härte der beiden Kristallarten nicht sehr verschieden ist, so gibt die Brinellprobe für zwei Legierungen, die gleiche Volumen zweier Kristallarten enthalten, angenähert den Mittelwert der Härte beider Kristallarten. Natürlich ist die „Härte" eines solchen Konglomerates undefiniert, da sie sich vom einen zum anderen Kristalliten sprungweise ändern muß. Die wahren Härten beider Kristallarten müßten durch zwei der Konzentrationsachse parallel verlaufende Gerade dargestellt werden.

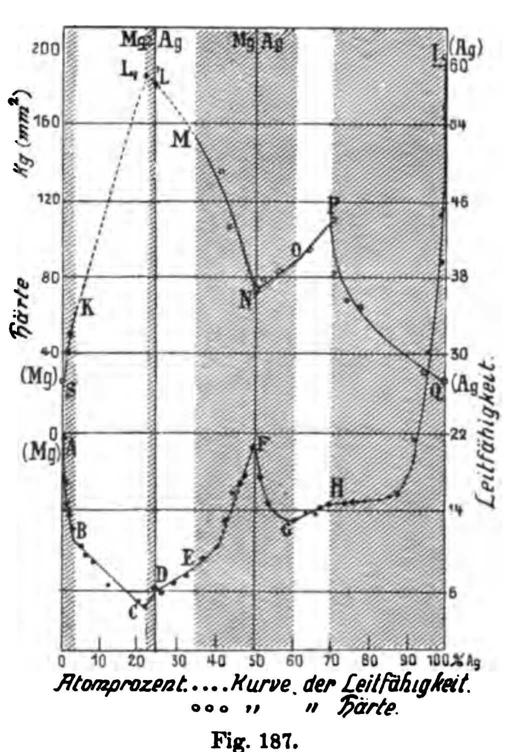


Fig. 187.

Auch für die Cu-Ag-Legierungen wurde gezeigt, daß die Härte des Ag durch Mischkristallbildung mit Cu und die des Cu durch

[1] Smirnow u. Kurnakow, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 72, 31 (1911).

Mischkristallbildung mit Ag wächst, während das Leitvermögen abnimmt.[1]

Für die Legierungen weicher Metalle (Blei-Indium, Blei-Thallium) konnte der Fließdruck bestimmt werden. Es ergab sich, daß derselbe bei den Pb-In-Legierungen, welche aus einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen bestehen, ein Maximum bei etwa 50 Atomproz. In hat. Bei der gleichen Konzentration liegt das Minimum der Kurve des Leitvermögens und das der Kurve ihres Temperaturkoeffizienten. Das Indium ist weicher als Blei, und doch wird durch Zusatz von In zu kristallisiertem Pb der Fließdruck des Pb um mehr als das Doppelte erhöht.

W. Geibel[2] zeigte, daß die Zugfestigkeit von Drähten aus den Legierungen des Pd und Au, des Pd und Ag und des Pd und Pt, welche sämtlich aus Mischkristallen bestehen, ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei 50 Atomproz. hat, während das Leitvermögen und sein Temperaturkoeffizient ungefähr bei dieser Zusammensetzung ihre minimalen Werte haben.

Ganz allgemein, nicht nur bei metallischen Körpern, scheint durch Aufnahme eines fremden Stoffes der innere Druck in einem Kristall und damit seine Zugfestigkeit, sein Fließdruck und seine Härte zu wachsen. Bezüglich der hierbei auftretenden Änderung des Leitvermögens sind aber die metallisch leitenden Mischkristalle von den elektrolytisch leitenden zu unterscheiden. Bei metallisch leitenden Kristallen wird durch Mischkristallbildung das Leitvermögen verschlechtert, bei Salzen[3] aber verbessert.

d) Das Leitvermögen für Wärme.

Das Leitvermögen für Wärme λ und das galvanische Leitvermögen $\varkappa$ ändern sich bei einer Reihe von Metallen einander parallel. $\frac{\lambda}{\varkappa}$ ist also eine konstante Zahl, die sich mit der Natur des Metalls nur wenig ändert (Gesetz von Wiedemann und Franz). Dementsprechend wäre zu erwarten, daß $\frac{\lambda}{\varkappa}$ sich in einer metallischen Mischkristallreihe nur wenig ändert. Nach den Untersuchungen von F. A. Schulze[4] trifft das auch angenähert zu, doch nimmt das

---

[1] Kurnakow, Puschin u. Senkowsky, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **68**, 123 (1910).

[2] Geibel, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **69**, 38 (1911) und **70**, 240 (1911).

[3] Benrath, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **64**, 693 (1909).

[4] *Physik. Zeitschr.* **12**, 1028 (1911).

Wärmeleitvermögen mit wachsender Menge des zugesetzten Metalls nicht so schnell ab wie das elektrische Leitvermögen. Der Quotient $\frac{\lambda}{\varkappa}$ hat also bei mittleren Konzentrationen des Mischkristalls ein Maximum, in dem er den Quotienten für die beiden reinen Metalle um 20 bis 40% übertrifft. F. A. Schulze bestimmte nach einer Methode von Kohlrausch direkt den Quotienten $\frac{\lambda}{\varkappa}$ für die Legierungen von Pd mit Ag, mit Au und mit Pt, welche lückenlose Reihen von Mischkristallen bilden.

Würde man eine Reihe von gleichen Stäben aus den Legierungen zweier Metalle, die miteinander eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, in Abständen entsprechend dem Gehalt an der einen Komponente einander parallel anordnen, sie mit einer Wachsschicht bedecken und an einem Ende erhitzen, so würden die Stellen, bis zu denen das Wachs abgeschmolzen ist, eine der Kettenlinie ähnliche Kurve bilden.

8. Die thermoelektrischen Kräfte der Legierungen.

An der Berührungsstelle zweier Metalle erzeugt ein Wärmestrom eine elektrische Ladung, umgekehrt ein elektrischer Strom Wärme. Da die Spannungsdifferenz beider Metalle bei nicht zu großen Temperaturdifferenzen des den Wärmestrom treibenden Temperaturgefälles der Temperaturdifferenz proportional ist, so darf man auch sagen, daß die Spannungsdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Metalle proportional der durch sie in der Zeiteinheit fließenden Wärmemenge ist. Ersetzt man das eine Metall sukzessive durch eine Reihe seiner Legierungen mit dem anderen Metall, wobei sich die Temperaturdifferenz, die den Wärmestrom treibt, nicht ändern soll, so wird sich der Wärmestrom und mit ihm die Spannungsdifferenz ändern, da sich das Wärmeleitvermögen der Legierungen mit ihrer Zusammensetzung ändert. Es werden also die thermoelektrischen Kräfte der Thermoelemente einer Legierungsreihe mit einem anderen bestimmten Metall sich proportional dem Wärmeleitvermögen der Legierungsreihe ändern. Der betreffende Proportionalitätsfaktor hängt aber von der Natur der betreffenden Metalle ab.

Wenn in einer Legierungsreihe die Leitfähigkeit für Wärme (wie das elektrische Leitvermögen) linear von der Zusammensetzung in Volumenprozenten abhängt — was dann zutreffen wird, wenn

die Legierungsreihe aus vollkommen ungeordneten Kristalliten der beiden reinen Metalle besteht —, so wird die lineare Abhängigkeit von den Volumenprozenten der Legierungen auch für die Spannungsdifferenz zutreffen. Wenn aber die Legierungsreihe aus einer Reihe von Mischkristallen besteht, so nimmt das Leitvermögen für Wärme mit wachsendem Gehalt des einen Metalls zuerst stark, dann langsam ab und wächst nach Durchschreiten eines Minimums auf das des anderen Metalls an. Eine ganz ähnliche Kurve hätte man für die Abhängigkeit der Thermokräfte zu erwarten, wenn man die Thermokräfte einer solchen Legierungsreihe gegen ein bestimmtes anderes Metall mißt. Diese Erwartungen treffen auch im allgemeinen zu. Nach Rudolfi[1] zeigen die aus fast reinen Cd- und Zn-Kristalliten bestehenden Legierungen des Cd und Zn eine fast lineare Abhängigkeit ihrer Thermokräfte gegen Cu. In den Mischkristallreihen Au–Ag und Cu–Ni ist nach Rudolfi die Abhängigkeit der Thermokräfte gegen Cu oder Ni sehr ähnlich der des elektrischen Leitvermögens, also auch der des Wärmeleitvermögens. Bei den Pd–Au- und Pd–Ag-Legierungen, die ebenfalls lückenlose Reihen von Mischkristallen darstellen, hat Geibel[2] eine ähnliche Abhängigkeit der Thermokraft von der Zusammensetzung der Legierungen gefunden.

Auf die Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen kann aber eine bestimmte Orientierung einer Kristallitenart von Einfluß sein, wenn sich das Wärmeleitvermögen mit der Richtung im Kristalliten erheblich ändert.

Je nach der vorzugsweisen Orientierung der Kristallite im Legierungszylinder, durch welche die Achsen größten oder kleinsten Wärmeleitvermögens parallel der Zylinderachse gerichtet sind, wird der Wärmestrom im Vergleich zur vollkommen orientierungslosen Anordnung der Kristallite geschwächt oder gestärkt und dadurch die Thermokraft in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung in entsprechender Weise beeinflußt werden. In den Kristallkonglomeraten der reinen Metalle wird eine orientierungslose Anordnung der Kristallite eher verwirklicht sein, als in den Legierungen.

Eine solche Orientierung der Kristallite findet nun nachweislich in den Legierungen statt, aus denen sich primär Kristalle mit großer linearer Kristallisationsgeschwindigkeit ausscheiden. Diese Kristalle sind dann in der Weise orientiert, daß die Richtung größter

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **67**, 65 (1910).
[2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **69**, 38 und **70**, 240 (1911).

linearer Kristallisationsgeschwindigkeit sich parallel der Richtung des Wärmeflusses bei der Abkühlung einstellt. Die Längsachse der Kristalle ist, wenn der Legierungszylinder beim Abkühlen einer Flüssigkeitssäule entstand, senkrecht zur Zylinderachse gerichtet. Unter denselben Bedingungen der Abkühlung scheint die Anordnung der Kristallite im Zylinder des reinen Metalls eine regellosere zu sein.

Wenn in der Längsrichtung der Kristallnadeln die Wärmeleitung kleiner ist als der mittlere Vektor der Wärmeleitung des Kristalls, so wird dadurch ein Wärmestrom in Richtung der Zylinderachse im Vergleich zu seiner Größe bei regelloser Orientierung verstärkt, und die Thermokraft würde größer sein, als ihrer linearen Abhängigkeit nach zu erwarten ist. Die umgekehrte Abweichung würde sich ergeben, wenn die Richtung bester Wärmeleitung mit der Längsrichtung der Kristallite zusammenfällt.

In der Tat treten sehr erhebliche Abweichungen von der erwarteten linearen Änderung der Thermokraft mit der Zusammensetzung gerade bei denjenigen Metallen auf, welche, wie Bi, Sb und Te, in rhomboedrisch-hemiedrischen Formen kristallisieren, bei denen also das Leitvermögen für Wärme jedenfalls von der Richtung erheblich abhängt. Außerdem sind die Metalle durch Bildung größerer orientierter Kristalle beim Abkühlen ihrer flüssigen Legierungen ausgezeichnet.

Bei den Legierungen von Bi und Cd ist, besonders zwischen 95 und 40% Bi die gefundene Thermokraft gegen Cu kleiner, als die aus den Thermokräften des Bi und Cd nach der Mischungsregel berechnete.

Bei den Sb–Te-Legierungen treten nach W. Haken[1] größere Abweichungen nach derselben Richtung ein. Die Thermokräfte sollten hier durch zwei Gerade dargestellt werden, welche die Werte der Thermokräfte des Sb und der Verbindung Sb_2Te_3 und den Wert dieser Verbindung mit dem des Te verbinden. In Wirklichkeit werden aber die Punkte durch je zwei kettenlinienartige Kurven verbunden, so daß die gefundenen Thermokräfte erheblich kleiner sind als die erwarteten. Ganz ähnliche Abweichungen finden sich bei den Te–Bi-Legierungen, die zu einem Teil aus den Kristalliten des Bi und der Verbindung Bi_2Te_3 und zum anderen Teil aus denen dieser Verbindung und des Te bestehen. Auch hier würde man aus der Abhängig-

[1] *Ann. d. Phys.* **32**, 291 (1910).

keit der Thermokräfte von der Zusammensetzung der Legierungen zu schließen geneigt sein, daß die Legierungen aus zwei Reihen von Mischkristallen bestehen, während nach der thermischen und mikroskopischen Untersuchung die Legierungen aus je zwei Kristallarten aufgebaut sind.

Ob die Annahme einer regelmäßigeren Orientierung der Kristallite in den Legierungen im Vergleich zu der der Kristallite in den reinen Metallen hinreicht, um die bestehenden Abweichungen der Thermokräfte von den nach der Mischungsregel berechneten Werten restlos zu deuten, darüber kann nur der Versuch entscheiden. Hierzu könnte man die Thermokräfte gegossener Legierungszylinder, welche regelmäßiger geordnete Kristalle enthalten, mit den Thermokräften von Preßstücken vergleichen, die aus dem Feilicht der beiden reinen Metalle hergestellt sind, in denen also die Anordnung der Teilchen beider Metalle eine ganz regellose ist. Wenn die Thermokräfte dieser Preßstücke mit den aus den Thermokräften der Preßstücke der beiden reinen Metalle nach der Mischungsregel berechneten übereinstimmen, so würden die gefundenen Abweichungen an den gegossenen Legierungsstäben auf eine regelmäßigere Orientierung ihrer Kristallite zurückzuführen sein. Wenn das aber nicht in befriedigender Weise zutreffen sollte, so hätte man nach anderen Ursachen der Abweichungen zu suchen.

Jedenfalls ist die Abhängigkeit der Thermokräfte von der Zusammensetzung nur mit größter Vorsicht zur Konstitutionsbestimmung der Legierungen zu verwerten, da für Legierungen, die aus zwei Kristallarten bestehen, Abweichungen von dem zu erwartenden linearen Verlauf festgestellt sind.

Wie bei der Abhängigkeit anderer Eigenschaften von der Zusammensetzung, so hat man auch hier vor allem den Aufbau der Legierungen zu kennen, um dann beurteilen zu können, ob die Abhängigkeit der Eigenschaft der Struktur entspricht oder nicht.

III. Die Dreistoffsysteme.

Die Theorie der Dreistoffsysteme ist von Roozeboom und Schreinemakers auf Grund der von Gibbs gemachten Andeutungen entwickelt worden. Besonders Schreinemakers[1] hat sich der Pflege dieses Gebietes gewidmet und die hier vorliegenden, häufig ziemlich komplizierten Verhältnisse klargestellt. Im folgenden soll nun nicht die Theorie der Dreistoffsysteme entwickelt werden, sondern es sollen nur einige Fälle und einige häufiger vorkommende Aufgaben aus diesem Gebiete besprochen werden, damit der Leser sich im Bedarfsfalle auf Grund der gebotenen Elemente weiterhelfen kann.

Die praktische Legierungskunde hat bisher aus der Theorie des Dreistoffsystems nur wenig Nutzen gezogen, obwohl dieselbe eine Reihe von Aufgaben zu lösen gestattet, deren Lösung der Praxis nützlich wäre. So hat es manchmal ein besonderes Interesse, die Zusammensetzung der ternären Mischung mit dem tiefsten Schmelzpunkte festzustellen. Oder es entsteht die Frage, bei welcher Zusammensetzung in einer ternären Mischkristallreihe das Maximum einer Eigenschaft, wie des elektrischen Widerstandes, der Duktilität, der Zugfestigkeit usw. liegt. Wer die Elemente der Theorie des Dreistoffsystems nicht kennt, wird diesen Fragen gegenüber ziemlich hilflos sein. Jedenfalls wird man sich viel unnütze Arbeit ersparen, wenn man die Lösung der Aufgabe auf Grund der Theorie aufnimmt und nicht der reinen Empirie verfällt.

Die Zahl der bearbeiteten Dreistoffsysteme metallischer Körper ist zurzeit noch recht gering. Die Seltenheit ternärer Verbindungen ist mit ein Grund, das Studium ihrer Systeme, welches einen erheblichen Arbeitsaufwand erfordert, zu verzögern. Bei der Aus-

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **50**, 169 (1905); **51**, 547 (1905); **52**, 513 (1905) und *Die heterogenen Gleichgewichte* von Roozeboom III. *Die ternären Gleichgewichte* von Schreinemakers.

arbeitung der Zustandsdiagramme ternärer metallischer Systeme kommt es hauptsächlich darauf an, die Grenzen der Mischungslücken im isotropen und anisotropen Zustande festzustellen.

Auch von den Dreistoffsystemen, welche die Grundlage einer Petrographie der Zukunft bilden könnten, sind bisher nur die Systeme Al_2O_3-CaO-SiO_2 und Al_2O_3-Na_2O-SiO_2, wenn auch nicht vollständig, untersucht worden.

1. Die Darstellung der Zusammensetzung einer ternären Mischung.

Wenn bei der Darstellung der Zusammensetzung alle möglichen Mischungen berücksichtigt werden sollen, so wählt man am zweckmäßigsten die Fläche eines gleichseitigen Dreiecks zur Darstellung der Konzentrationen. Jeder Punkt desselben entspricht dann einer bestimmten ternären Mischung. Die reinen Komponenten A, B und C entsprechen den Ecken des Dreiecks, die Seiten des gleichseitigen Dreiecks den drei binären Mischungsreihen AB, AC und BC und die Punkte der Dreiecksebene selbst den ternären Mischungen (Fig. 188).[1]

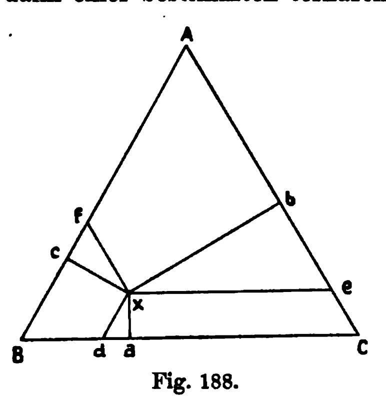


Fig. 188.

Die Darstellung der Mischungszusammensetzung im gleichseitigen Dreieck gründet sich auf die beiden folgenden Eigenschaften desselben:

1. Die Summe der Abstände jedes Punktes im gleichseitigen Dreieck von den drei Seiten desselben ist gleich der Höhe.

2. Legt man durch einen beliebigen Punkt x im gleichseitigen Dreieck Parallelen zu den drei Dreiecksseiten, so ist die Summe ihrer Stücke xd, xe und xf gleich einer Dreiecksseite (Fig. 188), und da die drei rechtwinkligen Dreiecke axd, bxe und cxf einander ähnlich sind, so gilt:

$$xa : xb : xc = xd : xe : xf.$$

---

[1] Will man nur die Mischungen, welche an einer der Komponenten, z. B. A, reich sind, zur Darstellung bringen, so rechnet man die Mengen von B und C auf eine konstante Menge von A um. Die Mengen von B oder C können dann auf je einer der beiden Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufgetragen werden. Die Mischungen, welche B und C enthalten, werden durch Punkte der Koordinatenebene dargestellt.

Die Ermittelung des einer gegebenen Zusammensetzung der ternären Mischung entsprechenden Punktes ist leicht auszuführen.

Die Prozentgehalte der Mischung an A, B und C seien p, q und r. Alle Mischungen mit $p\,\%\,A$ liegen auf einer Parallelen zu der A gegenüberliegenden Seite BC. Diese Parallele schneidet von allen von A ausgehenden Geraden den Bruchteil $\frac{p}{100}$ ab. Für die Mischungen mit $q\,\%\,B$ bzw. $r\,\%\,C$ erhalten wir entsprechende Parallelen zu AC bzw. AB. Die drei Parallelen schneiden sich in einem Punkte, welcher der gegebenen Zusammensetzung der Mischung entspricht.

Teilt man die drei Dreiecksseiten in je 100 gleiche Teile und legt durch die Teilpunkte drei Scharen von Parallelen, so kann man den Punkt, welcher einer gegebenen Zusammensetzung in Gewichts- oder Atomprozenten entspricht, sofort angeben. Man zählt entsprechend der gegebenen Prozentzahl der einzelnen Komponenten, von der dem Punkte der reinen Komponente gegenüberliegenden Seite ausgehend, die Parallelen ab. Die Abzählung für zwei Komponenten genügt, der Schnittpunkt der beiden so ermittelten Parallelen ist der gesuchte Punkt. Die Abzählung der Parallele für die dritte Komponente kann zur Kontrolle der beiden ersten Zählungen dienen; die dritte Parallele muß durch den Schnittpunkt der beiden anderen gehen.[1]

Zwei Schnitte im Dreieck sind von besonderer Bedeutung: Auf einem Schnitt parallel einer der Dreiecksseiten ist der Gehalt der Komponente unveränderlich, die dieser Dreiecksseite gegenüber liegt. Auf einem Schnitte, welcher durch einen Eckpunkt des Dreiecks gelegt wird, ist das Verhältnis der Mengen der beiden Komponenten unveränderlich, durch deren Eckpunkte der Schnitt nicht geht. Scheidet sich eine der Komponenten im reinen Zustande als Gas, Flüssigkeit oder Kristall aus der Mischung aus, so muß sich die Zusammensetzung der zurückbleibenden Mischung auf einer Geraden bewegen, die durch den Zusammensetzungspunkt der Mischung und den Eckpunkt der zur Ausscheidung gelangenden Komponente geht. Der Punkt, der die Zusammensetzung der zurückbleibenden Mischung darstellt, wird sich hierbei von der betreffenden Dreiecksecke fortbewegen.

---

[1] Dreiecks-Koordinatenpapier wird von Schleicher u. Schüll, Düren, angefertigt.

2. Die Kristallisation im Dreistoffsystem.

a) Die drei Komponenten bilden miteinander weder Verbindungen noch Mischkristalle und sind im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar.

Trägt man senkrecht zur Konzentrationsfläche die Gleichgewichtstemperaturen auf, so liegen die Temperaturen, bei denen eine Kristallart mit ternären Schmelzen im Gleichgewicht ist, auf einer Fläche, die vom Schmelzpunkt der betreffenden Kristallart sich zu tieferen Temperaturen hin senkt. Jeder der drei Komponenten wird eine solche Fläche entsprechen, in deren Punkten die Kristalle je einer Komponente mit einer Reihe ternärer Schmelzen im Gleichgewicht sind. Je zwei dieser drei Flächen des Beginns der Kristallisation schneiden sich in einer räumlichen Kurve, auf der zwei Kristallarten mit einer Reihe ternärer Schmelzen im Gleichgewicht sind. Diese drei räumlichen Schnittkurven werden offenbar von den drei eutektischen Punkten der drei binären Systeme ausgehen und sich schließlich bei einer Temperatur schneiden, die unterhalb der des tiefsten binären eutektischen Punktes liegt. In diesem Punkte sind die Kristalle der drei Komponenten mit einer Schmelze im Gleichgewicht. Diese ist also an allen drei Kristallarten gesättigt und kristallisiert infolgedessen vollständig bei konstanter Temperatur.

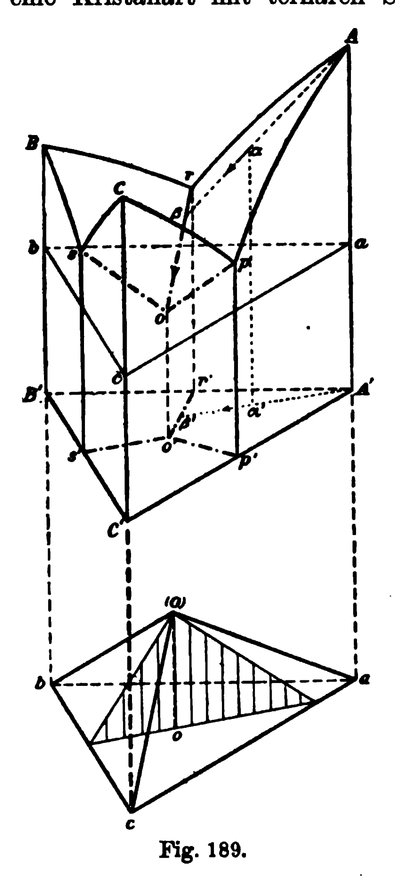


Fig. 189.

Fig. 189 gibt eine Ansicht des räumlichen Modells, an dem man den Verlauf der Kristallisation der verschieden zusammengesetzten Mischungen ablesen kann. Die Projektionen der Punkte des Raummodells auf die Dreiecksebene geben die Zusammensetzung der betreffenden Phase an. Sie sind mit dem entsprechenden Buch-

staben bezeichnet, der zur Unterscheidung mit einem Strich versehen ist.

Die Kristallisation einer Schmelze der Zusammensetzung a' wird, wenn keine Unterkühlung eintritt, im Punkte a unter Ausscheidung von A-Kristallen beginnen. Infolgedessen wird die Schmelze A-ärmer und ihre Zusammensetzung bewegt sich auf einer durch die Punkte A' und a' gehenden Geraden von a' nach β'. Hierbei ändert sich die Temperatur auf der Raumkurve $a\beta$, der Schnittlinie der Fläche $Arop$ der primären Ausscheidung von A mit einer Ebene, welche die Dreiecksebene $A'B'C'$ in der Geraden $A'\beta'$ rechtwinklig schneidet. Der Punkt β liegt auf der Raumkurve ro, auf der die Kristalle von B und A mit einer Reihe von ternären Schmelzen im Gleichgewicht sind. Es werden also, wenn Unterkühlungen ausgeschlossen sind, im Punkte β Kristalle von B sich auszuscheiden beginnen. Unter gleichzeitiger Abscheidung von A- und B-Kristallen ändert sich dann die Zusammensetzung der Schmelze von β' bis o' und die Temperatur von β bis o. Da die Schmelze o' bei der Temperatur des Punktes o an allen drei Kristallarten gesättigt ist, so muß sie bei weiterer Wärmeentziehung bei konstanter Temperatur in die drei Kristallarten des ternären Eutektikums zerfallen.

Auf der Abkühlungskurve der Schmelze a' findet man die erste Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit in Form eines Knickes bei der Temperatur des Punktes a, eine zweite bei der des Punktes β und schließlich einen Haltepunkt bei der Temperatur des Punktes o. Dieser Haltepunkt wird auf den Abkühlungskurven aller ternären Mischungen auftreten. Seine Zeitdauer wird bei gleichen Mengen der Schmelzen und bei gleichen Abkühlungsbedingungen für die Schmelze o am größten sein und proportional der Entfernung von o abnehmen, bis sie auf den Seiten des Dreiecks verschwindet. Es werden also die Zeiten der eutektischen Kristallisation proportional sein den Abständen der Punkte der Ebenen eines Tetraeders von seiner Grundebene, der Ebene des gleichseitigen Dreiecks abc (Fig. 189 unterer Teil). Die Spitze des Tetraeders (o) wird senkrecht unter dem eutektischen Punkte o liegen.

Über die Abhängigkeit der Temperaturen des zweiten Knickes auf den Abkühlungskurven von der Zusammensetzung der Schmelzen kann man folgendes sagen.

Alle Schmelzen, aus denen sich primär dieselbe Kristallart ausscheidet, und deren Zusammensetzungen auf einer Geraden liegen, die einen Eckpunkt des Konzentrationsdreiecks trifft, werden

den zweiten Knick bei derselben Temperatur haben. Fig. 190 verdeutlicht diese Behauptung. Die Flächen des Beginns der Kristallisation sind hier fortgelassen, und von den Raumkurven, auf denen zwei Kristallarten mit einer Schmelze im Gleichgewicht sind, ist nur die Kurve po gezeichnet; ihre Projektion auf die Ebene des Konzentrationsdreiecks $A'B'C'$ ist die Kurve $p'o'$.

Die Schmelzen, deren Zusammensetzungen innerhalb des Teildreieckes $A'o'p'$ auf derselben, durch A' gehenden Geraden liegen, haben durch Ausscheidung von A im Schnittpunkte der Geraden mit $o'p'$ dieselbe Zusammensetzung erhalten. Infolgedessen werden sich aus ihnen die ersten B-Kristalle, wenn Unterkühlungen ausgeschlossen sind, bei derselben Temperatur bilden.

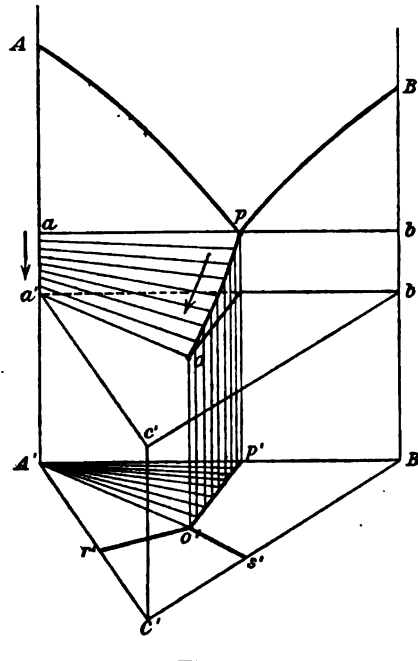


Fig. 190.

Diese sekundäre Kristallisation wird in Schmelzen, deren Zusammensetzungen in das Teildreieck $A'o'p'$ fallen, auf einer Fläche eintreten, die in folgender Weise entsteht. Läßt man eine Gerade, welche die Gerade aa' und die Kurve po berührt, parallel der Dreiecksebene $A'B'C'$ gleiten, so erhält man die gesuchte Fläche der sekundären Kristallisation $apoa'$. Solcher Flächen gibt es sechs.

Man kann nun leicht einsehen, in welcher Weise sich die Temperatur des zweiten Knicks auf den Abkühlungskurven beliebiger Schnitte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ändern wird. Überschreitet die Zusammensetzung die Grenzen eines der sechs Teildreiecke, über denen je eine Fläche der sekundären Kristallisation liegt, so tritt eine plötzliche Änderung im Verlauf der Kurve der sekundären Kristallisation ein. Es wird beispielsweise auf einem Schnitt parallel zu $A'B'$, der $o'p'$ schneidet, die Temperatur der sekundären Kristallisation mit wachsendem Gehalt an B zuerst sinken, nach Überschreitung von $A'o'$ steigen, nach Überschreitung

von $o'p'$ wieder sinken und schließlich nach Überschreiten der Geraden $B'o'$ wieder steigen.

Auf Grund dieser genaueren Beschreibung des Kristallisationsverlaufes in ternären Schmelzen bei Ausscheidung der reinen Komponenten haben Sahmen und v. Vegesack[1] die Aufgabe gelöst, durch Bestimmung einer möglichst kleinen Anzahl von Schnittdiagrammen die Konzentration des ternären eutektischen Punktes zu finden.

Zu diesem Zweck braucht man nur ein Schnittdiagramm über einem Schnitt parallel einer der Dreiecksseiten oder die Schnittdiagramme über zwei durch einen Eckpunkt des Dreiecks gehenden Schnitten zu bestimmen.

In Fig. 191 bezeichnet die Parallele $c'd'$ zur Dreiecksseite $B'C'$ den Schnitt, dessen Diagramm durch Fig. 192 dargestellt wird. Die beiden Kurven des Beginns der Kristallisation cm_2 und dm_2 müssen sich auf der Raumkurve des Gleichgewichts zweier Kristallarten mit einer Schmelze, also bei der Konzentration m_2', schneiden.

Von m_2 aus werden zwei Kurven der sekundären Kristallisation nach tieferen Temperaturen gehen. Die eutektische Temperatur wird von ihnen in den Punkten o_3 und o_4 erreicht, denen die Konzentrationen n_2' und n_3' entsprechen. Den Abkühlungskurven dieser Konzentration fehlen die Knicke sekundärer Kristallisation.

Im Schnittdiagramm Fig. 192 besteht die Kurve der sekundären Kristallisation aus vier Ästen. Die Schnittpunkte o_3 und o_4 je zweier dieser Äste müssen senkrecht über den Geraden $B'o'$ und $C'o'$ liegen und zwar über den Schnittpunkten dieser beiden Geraden mit der Parallelen $c'd'$ (Fig. 191). Diesen Schnittpunkten entsprechen die Konzentrationen n_2' und n_3'. Nur die Schmelzen n_2' und n_3' können nach Abscheidung von B bzw. C (ohne sekundäre Kristallisation einer zweiten reinen Komponente) die Zusammensetzung von o' annehmen, weil n_2' und n_3' auf den Geraden $B'o'$ und $C'o'$ liegen. Bestimmt man also die Abkühlungskurven von acht Schmelzen, von denen je zwei rechts und links von den Punkten o_3 und o_4 liegen, so wird man die Schnittpunkte der Kurven ihrer zweiten Knicke o_3 und o_4 finden können (Fig. 192). Trägt man die zugehörigen Konzentrationen n_2' und n_3' in das Diagramm Fig. 191 ein und legt durch B' und n_2' sowie durch C' und n_3' je eine Gerade, so werden sich diese im ge-

[1] R. Sahmen u. A. v. Vegesack, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **59**, 257 (1907).

suchten ternären eutektischen Punkte o' schneiden müssen. Die Zeiten der eutektischen Kristallisation sind den Abständen der drei Seiten des Trapezes über der Geraden $(o_3)\ o_3\ o_4\ (o)_4$ (Fig. 192) proportional; die Punkte o_3 und o_4 lassen sich also auch aus ihnen ermitteln oder durch Bestimmung der Zeiten kontrollieren.

Zum Auffinden des ternären eutektischen Punktes o' kann auch die Bestimmung zweier Schnittdiagramme herangezogen werden, deren Schnitte durch den Punkt A (Fig. 191) gehen und die gegenüberliegende Dreiecksseite $B'C'$ auf verschiedenen Seiten des binären eutektischen Punktes p' treffen.

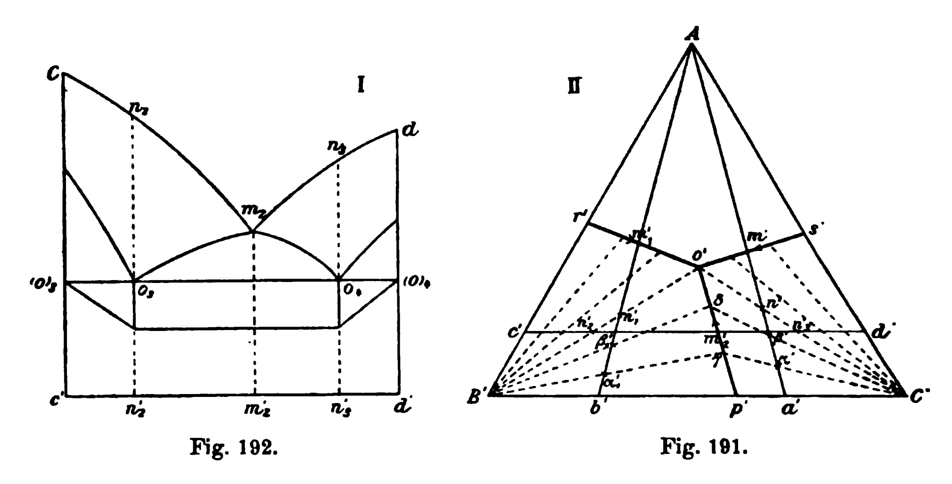


Fig. 192. Fig. 191.

Diese beiden Schnittdiagramme werden die Formen der Fig. 193 und Fig. 194 haben. Die Temperatur des Beginns der sekundären Kristallisation wird für alle Schmelzen der Geraden Am'_1 (Fig. 191) dieselbe sein, und dasselbe wird auch für die der Schmelzen der Geraden Am' gelten. Vom Punkte m_1' wird mit abnehmendem Gehalt an A die Temperatur des Beginns der sekundären Kristallisation bis zu der Temperatur der ternären eutektischen Kristallisation sinken; diese wird im Punkte n_1' erreicht. Bei weiterer Abnahme von A steigt dann die Temperatur der sekundären Kristallisation wieder an. Die Zusammensetzung n_1' des Punktes o_2 (Fig. 193) und n' des Punktes o_1 (Fig. 194) können also aus den beiden Schnittdiagrammen ermittelt werden, und zwar entweder auf Grund der Bestimmung des Schnittpunktes zweier Kurven sekundärer Kristallisation oder auf Grund der Bestimmung der Zeiten der eutektischen Kristallisation, deren größte Zeitdauer in den beiden Schnitt-

diagrammen den Punkten o_2 bezw. o_1 entspricht. Trägt man n_1' und n' in Fig. 191 ein und legt durch n_1' und B' und ebenfalls durch n' und C' eine Gerade, so schneiden sich diese im gesuchten Punkte o'.

Nach Bestimmung der Lage des ternären eutektischen Punktes o' kann auch der Verlauf der Raumkurve der sekundären Kristallisation op oder der ihrer Projektion $o'p'$ (Fig. 191) aus den Schnittdiagrammen Fig. 193 und Fig. 194 oder ein Teil ihres Verlaufes aus dem Schnittdiagramm Fig. 192 ermittelt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Ebenen, welche das gleichseitige Dreieck in den Geraden $B'\gamma$ und $C'\gamma$ (Fig. 191) rechtwinklig schneiden, die Flächen

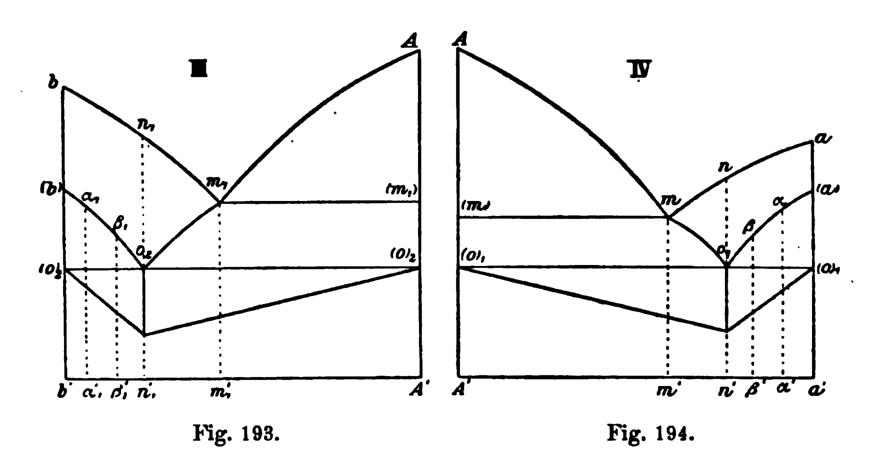


Fig. 193. Fig. 194.

der sekundären Kristallisation in zwei Geraden schneiden, die bei derselben Temperatur verlaufen (vergl. Fig. 190). Infolgedessen braucht man nur auf den Kurven der sekundären Kristallisation $(b)\ o_2$ und $(a)\ o_1$ (Fig. 193 und Fig. 194) je zwei Punkte gleicher Temperatur aufzusuchen, ihre Konzentrationen a_1' und a' ins Dreieck $AB'C'$ (Fig. 191) einzutragen und durch B' und a_1', sowie durch C' und a' je eine Gerade zu legen. Ihr Schnittpunkt γ ist ein Punkt der Projektion $o'p'$ der Raumkurve op.

Zur vollständigen Bestimmung der drei Raumkurven op, os und or sind also dreimal je zwei Schnittdiagramme von den Dreiecksecken aus festzustellen; die Schnittpaare müssen die gegenüberliegende Dreieckseite auf verschiedenen Seiten des binären Eutektikums treffen. Doch brauchen nicht alle sechs Schnittdiagramme in gleicher Vollständigkeit festgelegt zu werden.

b) Von den drei Komponenten, die im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, bilden zwei, A und B, die binäre Verbindung D; Mischkristallbildung soll ausgeschlossen sein.

Es sind hier drei Fälle voneinander zu unterscheiden: 1. die binäre Verbindung D schmilzt in binären und ternären Mischungen ohne Zersetzung, das heißt ohne Abscheidung der Kristalle von A oder B; 2. es tritt dieser Zerfall sowohl in binären als auch in ternären Mischungen beim Schmelzen von D ein, und 3. tritt der Zerfall nicht in binären, wohl aber in ternären Mischungen in einem gewissen Konzentrationsgebiet ein.

Da in allen diesen Fällen vier Kristallarten, A, B, C und D, aus den ternären Mischungen kristallisieren, so werden über der Ebene des gleichseitigen Dreiecks $A'B'C'$ vier Flächen des Beginns der Kristallisation liegen, die sich in fünf Raumkurven des Gleichgewichts je zweier Kristallarten mit einer Reihe von ternären Schmelzen schneiden. In den Figuren 195, 196 und 197 sind die Projektionen dieser Raumkurven auf die Dreieckebene $A'B'C'$ für die drei Fälle durch die stark ausgezogenen Kurven wiedergegeben. Die Pfeile der Kurven geben die Richtung an, in der die Temperatur der entsprechenden Raumkurve sinkt.

Die Mischungen, deren Zusammensetzungen auf der durch D' und C' gehenden Geraden liegen, können durch Mischen von D und C hergestellt werden. Verläuft nun $D'C'$ innerhalb der Felder der primären Kristallisation von D und C, $u'o_2'o_1'r'$ und $v'o_2'o_1's'C'$ (1. Fall Fig. 195), so werden alle flüssigen Mischungen der Geraden $D'C'$ bei der Kristallisation schließlich Konglomerate von D- und C-Kristalliten bilden. Die Kristallisation wird in diesem Schnitt wie in einem Zweistoffsystem zweier in reinem Zustande kristallisierender Stoffe verlaufen.

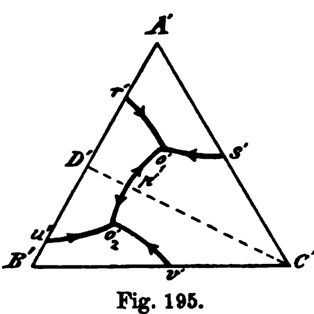


Fig. 195.

Wenn aber $C'D'$ das Feld primärer Kristallisation von D nicht durchschneidet (2. Fall Fig. 196) oder außer diesem noch das der Kristallart B (3. Fall Fig. 197), dann werden zu Beginn der Kristallisation mindestens aus einem Teil der Schmelzen der Geraden $C'D'$ sich B-Kristalle bilden, die sich erst später mit der Schmelze oder mit ihr und einer anderen Kristallart zur Verbindung D umsetzen. Es wird also in den Gebieten, in denen $C'D'$ das B-Feld durch-

schneidet, D nicht ohne Abscheidung von B-Kristallen schmelzen können.

Wenn die binäre Verbindung D zu einer homogenen Schmelze ihrer Zusammensetzung schmilzt (1. Fall Fig. 195), so wird sie bei derselben Temperatur mit einer Reihe ternärer Schmelzen im Gleichgewicht sein können. Die Löslichkeitsisothermen von D gleichen Halbkreisen, deren Mittelpunkt der Punkt D' ist. Die Fläche des Beginns der Kristallisation wird also die Gestalt einer Kuppe haben. Der Gipfel dieser Kuppe liegt über dem Punkte D'. Die Tangentialebene an den Gipfel ist zu der Dreiecksebene geneigt; ihre Schnittlinie mit der Ebene des Zweistoffsystems liegt aber parallel zur Dreiecksseite. Die Temperaturkonzentrationsebene, welche in $A'B'$ senkrecht zur Dreiecksebene steht, schneidet einen Teil der Kuppe ab.

Durch die Gerade $D'C'$ wird das Dreieck $A'B'C'$ in zwei Teile zerlegt. In jedem dieser Teildreiecke liegt ein ternärer eutektischer Punkt o_1' und o_2', und die Kristallisation verläuft in diesen beiden Teildreiecken ganz wie in dem Fall, bei dem aus den ternären Schmelzen die drei reinen Komponenten kristallisieren.

Wenn, wie in Fig. 196, $D'C'$ das Feld der primären Kristallisation von D nicht schneidet, so werden, sobald die Schmelze infolge

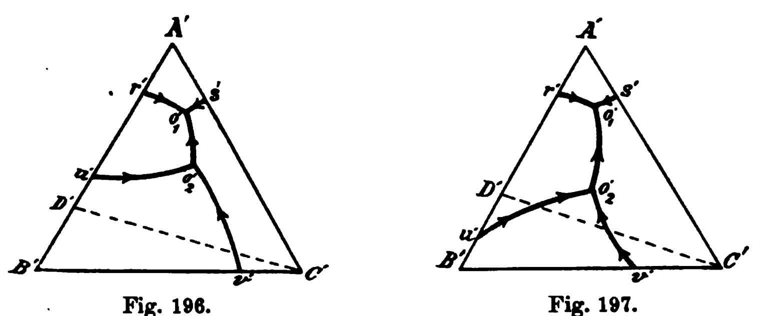


Fig. 196. Fig. 197.

primärer Ausscheidung von B eine Konzentration der Raumkurve $u'o_2'$ erlangt hat, die primär gebildeten B-Kristalle mit ihren Schmelzen die Verbindung D bilden. Bei sinkender Temperatur schreitet diese Reaktion fort, bis die Schmelze die Zusammensetzung o_2' angenommen hat. Dann wandelt sich der Rest von B mit o_2' in die beiden Kristallarten D und C um. Die Temperatur dieser Reaktion ist aber keine Minimaltemperatur. Nachdem B verschwunden ist, sinkt die Temperatur weiter bis zu der des Punktes o_1', indem gleichzeitig D und C kristallisieren. Schließlich kristallisiert der Rest der Schmelze o_1'

bei der Temperatur von o_1, indem zu den Kristallen D und C noch die Kristalle A hinzukommen.

Wenn schließlich, wie in Fig. 197, $D'C'$ sowohl das Feld der primären Kristallisation von D als auch das von B schneidet, so wird in einem gewissen Konzentrationsgebiet die Verbindung D ohne Zersetzung, in einem anderen aber unter Abscheidung von B-Kristallen schmelzen. Andererseits aber bildet sich aus B-Kristallen und einer Reihe von Schmelzen auf der Raumkurve über $u'o_2'$ die Verbindung D, und aus der Schmelze o_2' und B-Kristallen entstehen wieder D- und C-Kristalle. Das Ende der Kristallisation aller ternären Gemische findet wieder im Punkte o_1 statt.

c) Von den drei Komponenten, die im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, bilden A und B die Verbindung D, A und C die Verbindung E. Das Auftreten von Mischkristallen soll ausgeschlossen sein.[1]

Wenn unter diesen Bedingungen drei eutektische Punkte in den ternären Mischungen auftreten, in denen die eutektische Schmelze bei ihrer Kristallisation in je drei Kristallarten zerfällt, so kann man das Raumdiagramm des ternären Systems ABC durch zwei Schnittebenen senkrecht zur Ebene des gleichseitigen Dreiecks $A'B'C'$ in drei Prismen teilen, von denen jedes ein einfaches ternäres System mit je drei Kristallarten vorstellt. Das Dreieck $A'D'E'$ Fig. 198 II, in das der eutektische Punkt o_1' fällt, ist von vornherein durch die Zusammensetzung der binären Verbindungen bestimmt. Betreffs der beiden anderen Dreiecke liegen aber noch zwei Möglichkeiten vor. Die beiden eutektischen Punkte o_2' und o_3' können auf verschiedenen Seiten der Trapezdiagonale $B'E'$ oder der Diagonale $D'C'$ liegen. Im ersten Falle kristallisieren in o_2' D, B und E und in o_3' B, E und C. Im zweiten Falle kristallisieren in o_2' D, B und C und in o_3' D, E und C. Im ersten Falle ist $o_2'o_3'$ die Projektion der Gleichgewichtskurve von B und E mit einer Reihe von Schmelzen und im zweiten Falle die von D und C. Im ersten Falle hat der Schnitt $B'E'$ Fig. 198 III die Eigenschaften eines einfachen binären Systems, während sich der Schnitt $D'C'$ Fig. 198 IV aus zwei Schnittdiagrammen einfacher ternärer Systeme zusammensetzt. Im zweiten Falle hat der Schnitt $D'C'$ die Eigenschaften eines einfachen binären Systems, und der Schnitt $B'E'$ setzt

---

[1] v. Vegesack, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **54**, 367 (1907).

sich aus zwei Schnittdiagrammen einfacher ternärer Systeme zusammen.

Denkt man sich in Fig. 198 II den Punkt o_3' so weit verschoben, daß er in das Dreieck $D'E'B'$ fällt, wobei die Kurven

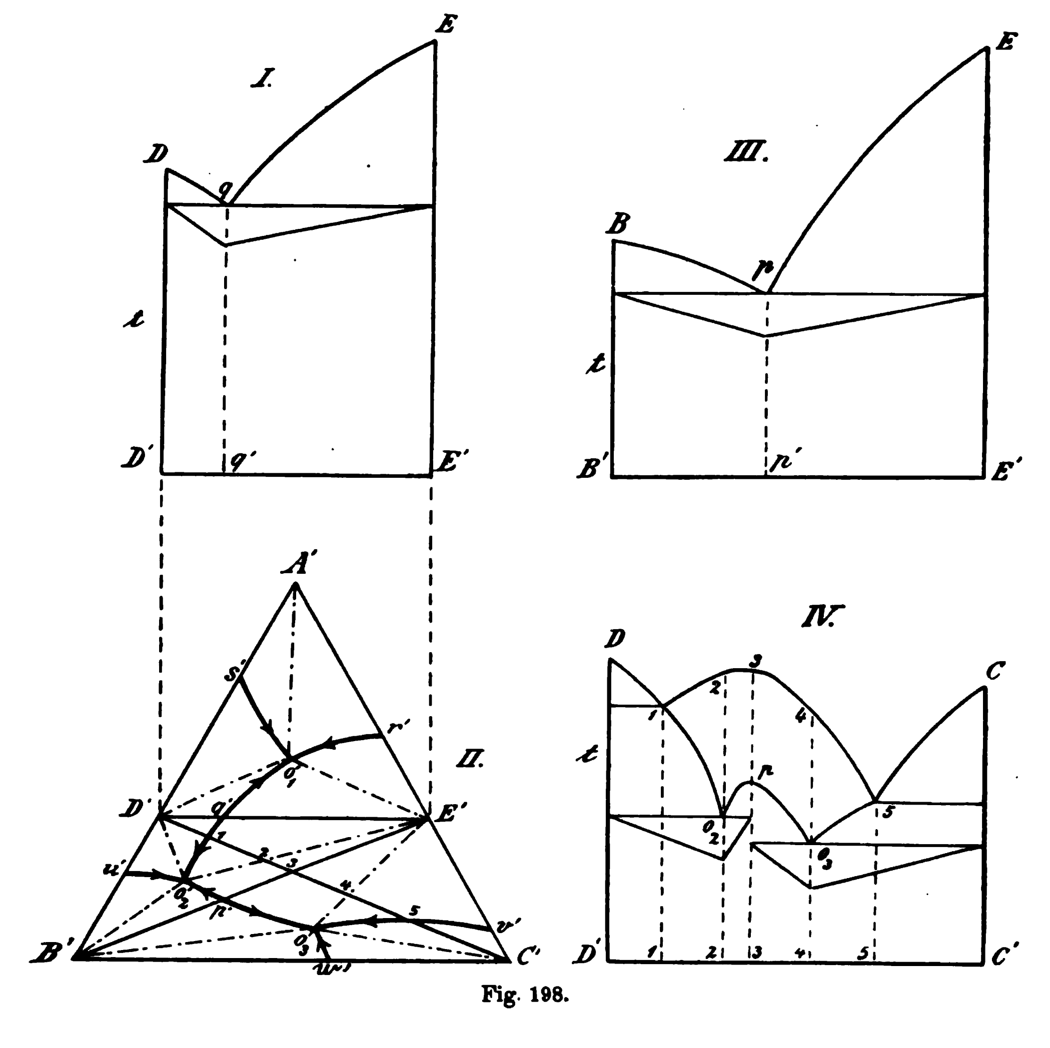


Fig. 198.

$v'o_3'$, $w'o_3'$ und $o_2'o_3'$ der Bewegung von o_3' folgen sollen, so würde die Raumkurve über $o_2'o_3'$, die über dem Schnittpunkt von $o_2'o_3'$ mit $B'E'$ ein Maximum besitzt, dieses verlieren. Auf ihr könnte die Temperatur beständig vom Punkte o_3 bis zum Punkte o_2 sinken. Dann würde die Schmelze o_3' sich aber auch nicht mehr in

B, *E* und *C* spalten können, sondern aus *E* und *B* würde im Punkte o_3 bei Wärmezufuhr die Schmelze o_3' und *C* entstehen. Die Verbindung *E'* würde also in einem Teile des ternären Systems unter Zersetzung schmelzen.

d) Die Fläche des Beginns der Kristallisation einer ternären Verbindung, die zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt.

Eine binäre Verbindung, welche zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt, wird bei einer bestimmten Temperatur nur mit zwei binären Schmelzen verschiedener Zusammensetzung ins Gleichgewicht kommen können. Eine ternäre Verbindung wird mit einer ganzen Reihe ternärer Schmelzen bei derselben Temperatur im Gleichgewicht sein können. Die Zusammensetzungen dieser Schmelzen werden auf einer in sich geschlossenen Kurve liegen, oder anders ausgedrückt, die Löslichkeitsisotherme einer ternären Verbindung wird eine in sich geschlossene Kurve darstellen. Innerhalb derselben liegt der Zusammensetzungspunkt der ternären Verbindung. Mit sinkender Temperatur vergrößern sich in jeder Richtung die Abstände der Löslichkeitsisothermen von diesem Punkte. Die Fläche des Beginns der Kristallisation wird also die Form einer Kuppe haben. Die Tangentialebene an den Scheitel dieser Kuppe liegt parallel zur Dreiecksebene.

Aus dieser Fläche entsteht die Fläche des Beginns der Kristallisation einer binären Verbindung im Dreistoffsystem, indem man die Fläche der ternären Verbindung parallel sich selbst verschiebt, bis ihre Kuppe in die Ebene fällt, welche senkrecht auf einer der Dreiecksseiten steht.

Ternäre Verbindungen sind bisher nur in solchen Systemen bekannt geworden, bei denen mindestens in zwei ihrer drei binären Systeme Verbindungen auftreten.

Roozeboom und Schreinemakers[1] haben im ternären System H_2O, HCl und $FeCl_3$ für eine der in demselben auftretenden ternären Verbindungen, $FeCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ mit dem Schmelzpunkte von -3^0, festgestellt, daß die Löslichkeitsisotherme dieser Verbindung bei -4.5^0 in der Tat eine in sich geschlossene Kurve ist. Dadurch aber, daß die Fläche der primären Kristallisation der ternären Verbindung von anderen Flächen geschnitten wird, ist sie häufig nur zum Teil ausgebildet.

---

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* 15, 588 (1894).

Ternäre Metallverbindungen scheinen recht selten zu sein; bisher sind nur zwei, $NaKHg_2$ und NaCdHg, von E. Jänecke[1] gefunden worden. Ihre Zusammensetzungspunkte liegen auf Schnitten, die durch zwei binäre Verbindungspunkte gehen. $NaKHg_2$ liegt auf der Verbindungslinie der Verbindungspunkte NaHg und KHg und NaCdHg liegt auf der Verbindungslinie der Verbindungspunkte $NaHg_2$ und $NaCd_2$.

e) Die Kristallisation von Mischkristallen aus ternären Mischungen.

Wenn in den drei binären Systemen des ternären Systems drei lückenlose Mischkristallreihen auftreten, so ist es einigermaßen wahrscheinlich, daß auch im ternären System keine Mischungslücke auftritt. Die Form der Flächen des Beginns und des Endes der Kristallisation kann hierbei eine sehr verschiedene sein. Es kann ein Minimum, ein Maximum oder ein Sattelpunkt auftreten.

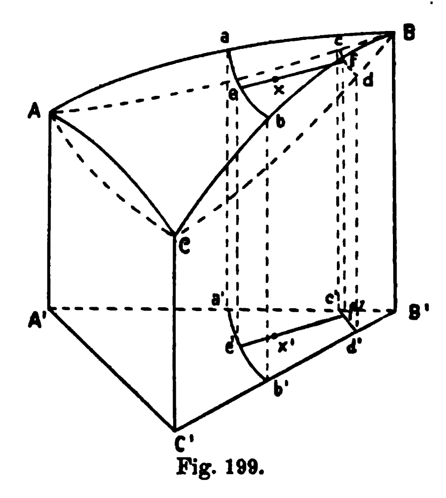


Fig. 199.

Fig. 199 stellt die Flächen des Beginns und des Endes der Kristallisation für den Fall dar, daß solche ausgezeichnete Punkte nicht auftreten. In den drei binären Systemen sind die Kurven des Beginns der Kristallisation voll ausgezeichnet, die des Endes gestrichelt. Legt man durch jene und durch diese je eine Fläche, so ist der von ihnen eingeschlossene Raum der Raum heterogener Zustände. Ein Gemisch von der Zusammensetzung x', dessen Temperatur in diesen Raum fällt, spaltet sich in eine Schmelze und in einen Mischkristall, dessen Zusammensetzung sich von der Gesamtzusammensetzung des Gemisches unterscheiden wird. Legt man durch den Punkt x eine Ebene parallel der Dreiecksebene $A'B'C'$, so schneidet sie die Fläche des Beginns der Kristallisation in der Kurve ab und die des Endes der Kristallisation in der Kurve cd. Die Lage dieser beiden Flächen kann durch Bestimmung von Abkühlungs- und Erhitzungskurven festgelegt werden. Auf der Kurve

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* 57, 507 (1906).

ab muß die gesuchte Zusammensetzung der Schmelze e und auf der Kurve cd die des Mischkristalls f liegen. Wenn der Zusammensetzungspunkt e' durch eine Analyse der Schmelze bestimmt wird, so läßt sich die Zusammensetzung des Mischkristalls f' finden, indem man durch e' und x' eine Gerade legt, welche die Kurve $c'd'$ im gesuchten Punkte f' schneidet.

Wenn in einem der drei binären Systeme eine Lücke in der Mischkristallreihe auftritt, in den beiden anderen aber lückenlose Mischkristallreihen bestehen, so wird sich im ternären System mit wachsendem Zusatz des dritten Stoffes die Mischungslücke verkleinern müssen, da sie nicht eine der beiden anderen Dreiecksseiten erreichen darf. Wenn unter diesen Bedingungen der Punkt c im binären System AB (Fig. 200) ein eutektischer Punkt ist, die Schmelze C sich also in die beiden gesättigten Mischkristalle a und b spaltet, so werden die Flächen des Beginns der Kristallisation, die von A und B aus in Richtung nach c zu tieferen Temperaturen hin fallen, sich in einer Raumkurve schneiden. Die Projektion dieser Raumkurve auf die Dreiecksebene sei ck. Mit der Schmelze c_1 werden also bei der Temperatur des Raumpunktes c_1 die beiden Mischkristalle a_1 und b_1 im Gleichgewicht sein. Ihre Zusammensetzungen werden sich, je näher der Punkt c_1 dem Punkte k kommt, um so weniger voneinander unterscheiden, bis im Punkte k ihr Unterschied verschwindet. Die Kurve $a\,a_1\,a_2\,b_2\,b_1\,b$ bezieht sich also nicht auf eine konstante Temperatur, sondern gibt die Zusammensetzungen je zweier mit einer Schmelze im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle zu Beginn des Auftretens des zweiten an.

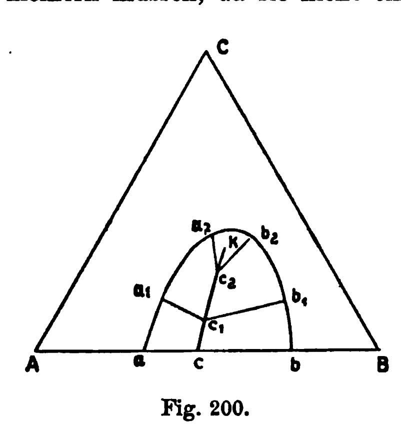


Fig. 200.

Wenn in zwei der binären Systeme AB und BC Mischungslücken auftreten, so können diese beiden Mischungslücken im ternären System sich zu einer Mischungslücke vereinigen. Es wird dann eine Raumkurve die beiden eutektischen Punkte über c und d verbinden (Fig. 201). Die Zusammensetzungen der beiden Mischkristalle, die mit den Schmelzen der Kurve cd im Gleichgewicht sind, liegen auf den Kurven ab und ef. Je zwei Gerade c_1a_1 und c_1b_1 verbinden

die einander zugeordneten Punkte. Auch hier beziehen sich die Kurven *cd*, *ab* und *ef* nicht auf eine Temperatur, sondern auf die Temperaturen, bei denen je zwei Mischkristalle mit einer Schmelze im Gleichgewicht sind. Die Kurven *ab* und *ef* geben daher auch nicht die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle bei gewöhnlicher Temperatur an. In der Regel werden sich die Kurven dieser Bedeutung von den Kurven *ab* und *ef* wenig unterscheiden. Nimmt man eine Vergrößerung der Lücke mit sinkender Temperatur an, so wäre die der Kurve *ab* entsprechende etwas zur Geraden *AC* hin, und die der Kurve *ef* entsprechende etwas zum Punkte *B* hin verschoben. Der Verlauf dieser Kurven ist wohl am sichersten durch mikroskopische Untersuchung der erhaltenen Konglomerate festzustellen. Dieselben müssen, wenn ihre Zusammensetzung in das Feld *aefb* fällt, aus zwei Konglomeraten, wenn sie aber in die Felder *Bef* oder *ACba* fällt, aus je einer Kristallart bestehen.

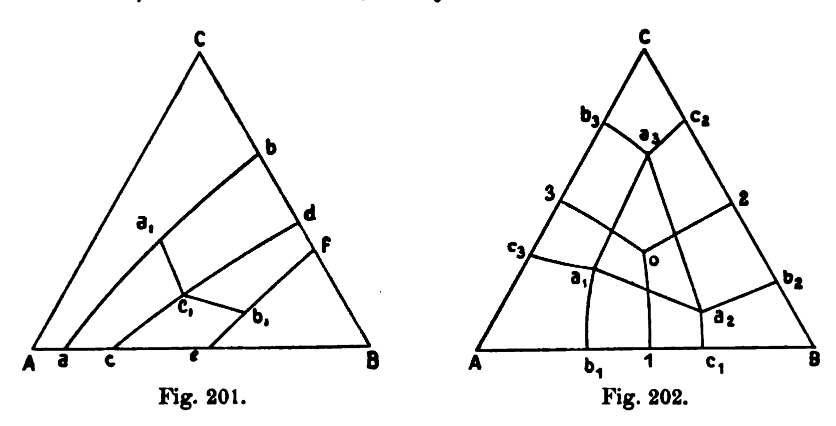


Fig. 201. Fig. 202.

Wenn schließlich in den drei binären Systemen je eine Mischungslücke auftritt, deren Grenzkurven sich schneiden, so wächst die Zahl der verschiedenen Zustandsfelder kristallinischer Phasen auf sieben. Fig. 202 gibt eine Übersicht derselben. Die Konglomerate, deren Zusammensetzungen in das Dreieck $a_1a_2a_3$ fallen, bestehen aus den drei gesättigten Mischkristallen a_1, a_2 und a_3, die, deren Zusammensetzungen in eins der drei Felder $b_1c_1a_2a_1$, $b_2c_2a_3a_2$ und $b_3c_3a_1a_3$ fallen, aus je zwei aneinander gesättigten Mischkristallen und die, deren Zusammensetzungen in eines der drei Felder $Ab_1a_1c_3$, $Bb_2a_2c_1$ und $Cb_3a_3c_2$ fallen, aus je einer Art von Mischkristallen.

Wenn die Zusammensetzung der drei gesättigten Mischkristalle a_1, a_2 und a_3 von der Temperatur nicht merklich beeinflußt wird,

so werden sich die Begrenzungen der Felder von der gewöhnlichen Temperatur bis zu der eutektischen nicht ändern. Bei Überschreitung der eutektischen Temperatur treten im Dreieck ABC neue Zustandsfelder auf, das der flüssigen Mischungen und drei Felder, in denen je eine Reihe von Mischkristallen mit je einer Reihe von flüssigen Mischungen im Gleichgewicht ist. Eine eingehende Beschreibung des Kristallisationsverlaufes in diesem Falle hat R. Sahmen[1] gegeben.

f) Begrenzte Mischbarkeit im flüssigen Zustande.

Wenn zwei Flüssigkeiten A und B sich nicht in allen Verhältnissen mischen, so kann man häufig doch durch Zusatz einer dritten Flüssigkeit C, die sich mit A und B in allen Verhältnissen mischt, homogene Gemische erzielen, welche an A und B relativ reich sind.

Zwei Metalle mit geringer gegenseitiger Löslichkeit sind Pb und Zn. Bei 418° lösen sie sich nur relativ wenig ineinander. Durch Zusatz von flüssigem Sn können relativ Pb- und Zn-reiche homogene Mischungen erhalten werden. Bei ihrer Abkühlung können dann Pb- und Zn-reiche Legierungen erhalten werden, die man ohne Sn-Zusatz wegen der beschränkten Mischbarkeit von Pb und Zn nicht erhalten kann, da zu Beginn der Kristallisation des Zn die Zn-reiche Flüssigkeitsschicht nur 1 Gew.-Proz. Pb und die Pb-reiche Flüssigkeitsschicht nur 5 Gew.-Proz. Zn enthält.

Die Kenntnis der Beeinflussung der Grenzen der Mischungslücke zweier Flüssigkeiten durch Zusatz eines dritten Stoffes kann also für die Herstellung von ternären Legierungen zweier Metalle, von denen man zu sagen pflegt: „sie legieren sich nicht", von Bedeutung werden.

Wright und Thompson haben die Grenzen der Mischungslücken von Zn und Pb für Zusätze von Sn[2] und Ag[3] und die von Zn und Bi[4] für Zusätze von Sn bestimmt. Fig. 203 gibt die Resultate dieser Bestimmungen bei ca. 650° für Zn, Pb, Sn und Fig. 204 die bei 700° für Zn, Bi, Sn wieder.

Die gestrichelten Geraden verbinden die Zusammensetzungspunkte zweier Flüssigkeitsschichten, die miteinander bei der Ver-

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **79**, 421 (1912).
[2] *Proc. Roy. Soc. London* **45**, 461 (1889).
[3] *Proc. Roy. Soc. London* **48**, 25 (1891).
[4] *Proc. Roy. Soc. London* **49**, 156 (1891).

suchstemperatur im Gleichgewicht sind. Im Punkte k wird die Zusammensetzung beider Schichten identisch. Der Punkt k braucht nicht mit dem Berührungspunkte der Tangente parallel zur Pb–Zn- bezw. Bi-Zn-Achse an die Grenzkurve der Mischungslücke zusammenzufallen.

Das Gebiet der Mischungslücke verkleinert sich in der Regel mit wachsender Temperatur. Die Grenzfläche endet schließlich in Form einer Kuppe, deren Scheitel über der Ebene des gleichseitigen

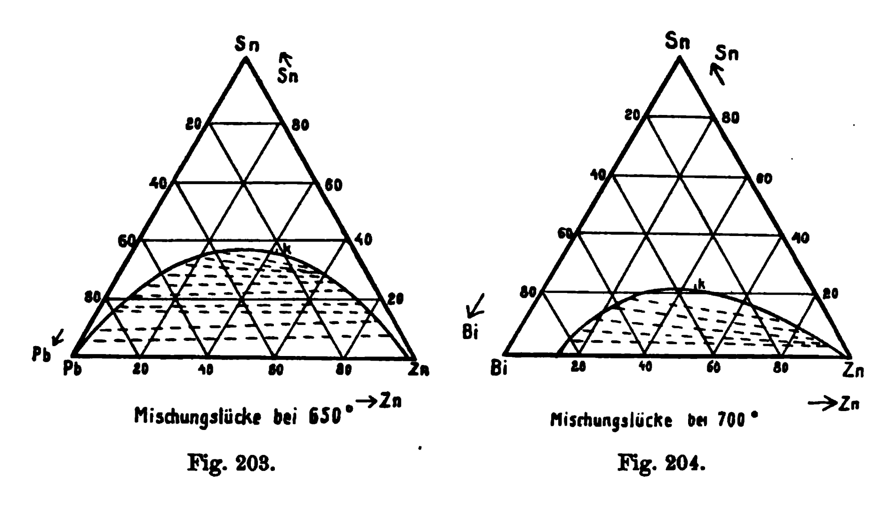


Fig. 203. Fig. 204.

Dreiecks oder über der Seite desselben liegen kann. Wenn letzteres der Fall ist, so ist die Temperatur, von der an vollständige Mischbarkeit eintritt, am höchsten für eine binäre Mischung, im anderen Falle für eine ternäre Mischung.

Wenn in zwei binären Systemen Mischungslücken im flüssigen Zustande auftreten, so kann die Mischungslücke im ternären System die Form eines Bandes haben, welches die beiden Lücken der binären Systeme verbindet. Bei steigender Temperatur wird sich dann eine Einschnürung des Bandes bilden, die weiterhin zum Zerfall der Mischungslücke in zwei Teile führt, die sich dann beide in der beschriebenen Weise schließen.

Bei je einer Mischungslücke in jedem der drei binären Systeme wird Gleichgewicht zwischen drei Flüssigkeitsschichten auftreten können. Wie in Fig. 202 hat man dann drei Zustandsfelder homogener Mischungen, die in den drei Ecken des gleichseitigen Dreiecks liegen, drei Zustandsfelder der Gemenge zweier Flüssigkeitsschichten, welche zwischen den ersten drei Feldern liegen, und in der Mitte

das Dreieck $a_1 a_2 a_3$ als Feld der Gemenge dreier Flüssigkeitsschichten. Bei steigender Temperatur breiten sich die Felder homogener Mischungen auf Kosten der anderen vier Felder aus. Dabei wird eins der Felder zweier Flüssigkeitsschichten am stärksten verkleinert. Sobald sich seine Grenzen gegen die Felder homogener Mischungen zu einer Kurve schließen, verschwindet die entsprechende Schicht aus dem Gleichgewicht dreier Flüssigkeitsschichten und damit natürlich das Gebiet $a_1 a_2 a_3$ dreier Flüssigkeitsschichten. Neben der durch eine kontinuierliche Kurve abgegrenzten Mischungslücke besteht dann noch eine als Band die Dreiecksebene durchziehende Mischungslücke, die mit steigender Temperatur in der beschriebenen Weise verschwinden wird.

Wenn nur eine Mischungslücke im Dreistoffsystem vorhanden ist, so sind die Kristalle einer Komponente mit den beiden flüssigen

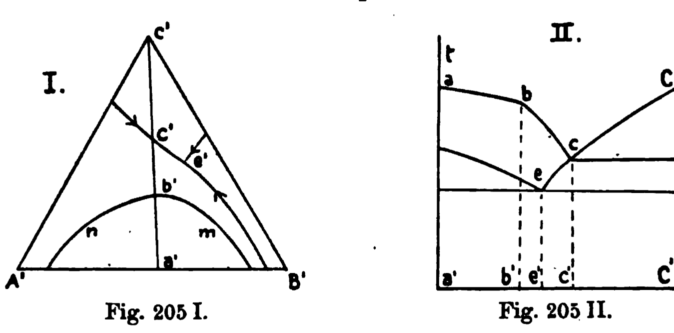


Fig. 205 I. Fig. 205 II.

Schichten bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht, weil sich die Konzentration beider Schichten mit der Gesamtzusammensetzung ändert. Die Temperatur-Konzentrations-Punkte dieses Gleichgewichts liegen auf einer Regelfläche, deren Erzeugende sich parallel der Dreiecksebene im Raume bewegt. Man wird in diesem Falle, um durch Untersuchung möglichst weniger Schnitte zu einer Übersicht zu gelangen, Schnitte untersuchen, welche durch die der binären Mischungslücke gegenüberliegende Dreiecksecke gehen. Ein solches Schnittdiagramm stellt Fig. 205 II für den Fall dar, daß die drei Komponenten im reinen Zustande kristallisieren. Die Konzentrationen der Knicke b auf den Kurven des Beginns der Kristallisation verschiedener Schnittdiagramme, deren Temperaturen übereinstimmen, geben zwei einander zugeordnete Punkte auf der Grenzkurve mn der Mischungslücke (Fig. 205 I). Diese Grenzkurve mn der Mischungslücke bezieht sich also nicht auf dieselbe Temperatur und unterscheidet sich dadurch von den isothermen Grenzkurven der Figg. 203 und 204.

3. Übersicht über die Erfahrungen betreffend die Kristallisation ternärer und quaternärer Schmelzen.

Es sind 24 ternäre und 2 quaternäre Systeme untersucht worden; außerdem liegen zahlreiche Untersuchungen über ternäre Stähle vor. Die Lage der Flächen des Beginns und des Endes der Kristallisation sowie die Umgrenzungen der Mischungslücken der flüssigen Mischungen und der Mischkristallreihen sind näher bestimmt worden. Ternäre Metallverbindungen wurden in den genauer untersuchten Systemen nicht gefunden. Es mag das vor allem daher rühren, daß die eingehenderen Untersuchungen Metalle geringerer Verbindungsfähigkeit betreffen. Bei den Metallen, die zahlreiche binäre Verbindungen eingehen, wie die Alkalimetalle mit Hg, Cd, Pb oder Sn, sind ternäre Verbindungen zu erwarten in Analogie mit dem Befunde, daß $FeCl_3$, welches mit H_2O zahlreiche Verbindungen bildet, auch mit HCl und H_2O ternäre Verbindungen eingeht. In der Tat sind zwei ternäre Verbindungen, $NaKHg_2$ und NaCdHg, gefunden worden, und ihre Zahl wird sich bei den Alkalimetallen wohl noch wesentlich vermehren.

Das Auftreten einer ternären Verbindung bringt etwas Neues ins Dreistoffsystem, was aus dem Verhalten der drei binären Systeme, den Elementen des Dreistoffsystems, nicht zu erraten ist. Da aber ternäre Verbindungen so selten sind, so kann man sich auf Grund der drei binären Zustandsdiagramme Vorstellungen über den Verlauf der Kristallisation im betreffenden ternären System machen. Dann bleibt der experimentellen Untersuchung im wesentlichen nur eine genauere Festlegung dieser Extrapolationen von den drei binären Systemen in das ternäre übrig.

Für das Studium der Abhängigkeit der Eigenschaften der ternären Konglomerate, wie des Volumens, des elektrischen Leitvermögens, der Duktilität, der Zugfestigkeit usw. von der Gesamtzusammensetzung der Legierungen ist nach dem, was über diese Abhängigkeit für Zweistoffsysteme gesagt wurde, von maßgebender Bedeutung die Festlegung der Mischungslücke im festen Zustande. Die Eigenschaften von Legierungen, die aus homogenen ternären Mischkristallen bestehen, werden durch Flächen, auf denen Maximal- und Minimalpunkte auftreten können, dargestellt werden, die Eigenschaften von Legierungen mit zwei Kristallarten durch Regelflächen und die von Konglomeraten mit drei Kristallarten durch Ebenen. Wenn man die Begrenzungen der Zustandsfelder in der Ebene des

gleichseitigen Dreiecks kennt, so sind damit die Begrenzungen der Flächen, Regelflächen und Ebenen gegeben, welche die Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung darstellen. Ihre Schnittkurven im Raume müssen nach Projektion auf die Ebene des gleichseitigen Dreiecks mit den Grenzen der Zustandsfelder zusammenfallen. In diesem Sinne hat die Festlegung der Zustandsfelder ternärer Systeme nicht nur Bedeutung für die Wiedergabe des Kristallisationsverlaufes und die Struktur des entstehenden Konglomerates, sondern sie ist eine notwendige Vorarbeit zum Studium ihrer physikalischen Eigenschaften.

In der folgenden Zusammenstellung der untersuchten ternären Systeme ist durch das Zeichen *f*~ auf die lückenlose Mischbarkeit im flüssigen Zustande hingewiesen. Mit dem Buchstaben *E* ist das ternäre Eutektikum, dessen Temperatur und Zusammensetzung angegeben sind, bezeichnet.

1. Leicht schmelzbare Legierungen.

Sn Pb Bi *f*~ *E* 96° 15.5 Sn 32 Pb 52.5 Bi Gew.-Proz. (Charpy, Contribution à l'étude des alliages 1901, 203.

Sn Pb Cd *f*~ *E* 145° 57 Sn 21 Pb 22 Cd Atomproz. In den kristallisierten Legierungen bei 118° und 112° treten Wärmeentwicklungen auf, deren Betrag mit wachsendem Pb-Gehalt abnimmt [Stoffel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**, 137 (1907)]. Das Zustandsfeld, in dem primär Pb-haltiges Sn_4Cd aus den ternären Schmelzen kristallisiert, ist nicht bestimmt.

Sn Cd Bi *f*~ *E* 103° 33.2 Sn 27.5 Cd 39.3 Bi Atomproz. [Stoffel l. c.].

Pb Cd Bi *f*~ *E* 91.5° 40.2 Pb 8.1 Cd 51.6 Bi Gew.-Proz. [Barlow, Zeitschr. f. anorg. Chem. **70**, 178 (1911)].

Sn Pb Bi Cd *f*~ *E* 70° 13.1 Sn 27.3 Pb 49.5 Bi 10.1 Cd Gew.-Proz. [Parravano u. Sirovich, Gazz. Chim. Ital. **42**, 1 (1911)].

Sn Zn Cd *f*~ *E* 163° 70.8 Sn 3.7 Zn 25.4 Cd Atomproz. [Lorenz u. Plumbridge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **83**, 230 (1913)].

Sn Pb Sb *f*~ *E* 189° 57.5 Sn 40 Pb 2.5 Sb Gew.-Proz. Mit dieser Schmelze sind Pb, Pb-haltiges SbSn und Sb-haltiges Sn im Gleichgewicht. Zu den Flächen des Beginns der Kristallisation dieser drei Kristallarten kommt noch die des Sn-haltigen Sb. Bei 245° sind Sn-haltiges Sb, Pb-haltiges SnSb und Pb

mit einer Schmelze, die 80 Pb, 10 Sn und 10 Sb enthält, im Gleichgewicht [Loebe, Metallurgie 8, 15 (1911), Campbell l. c. **9**, 422 (1912)].

Pb Cd Hg *f*~ *E* praktisch fast reines Hg. Die Flächen des Beginns der Kristallisation der drei Gruppen von Mischkristallen und deren Zustandsfelder sind bestimmt [Jänecke, Zeitschr. phys. Chem. **73**, 328 (1910)].

2. Silberhaltige Legierungen.

Ag Au Cu *f*~. Au bildet mit Cu und Ag lückenlose Mischkristallreihen. Beim Ag und Cu tritt aber eine große Lücke auf. Dementsprechend hat man im ternären System zwei Gruppen von Legierungen zu unterscheiden, die aus homogenen oder aus zwei gesättigten Cu- bezw. Ag-reichen ternären Mischkristallen bestehen (siehe Fig. 200). Der Punkt *k* liegt bei 42.5 Cu, 36.5 Ag und 21.0 Au, und die Zusammensetzung des Mischkristalls, der mit dieser Schmelze im Gleichgewicht ist, liegt bei 42.5 Cu, 33.5 Ag, 24 Au (Atomproz.) [Jänecke, Metallurgie 8, 597 (1911)].

Ag Sn Pb *f*~ *E* 174° 1 Ag 63.4 Sn 35.6 Pb. Die Flächen des Beginns der Kristallisation der Ag-reichen ternären Mischkristalle und der Kristalle Ag_3Sn sind stark entwickelt, die des Sn und Pb bilden schmale Streifen [Parravano, Atti Acc. d. Lincei (5) **21** I, 575].

Ag Zn Pb. Die Grenzen der Mischungslücke im flüssigen Zustande, die ihren Ursprung im binären System Zn-Pb nimmt, wurden durch Bestimmung mehrerer Schnitte durch die Pb-Ecke bestimmt [Kremann u. Hofmeier, Wiener Sitzungsber. **120**, 2b, 283 (1911)].

Ag Cu Pb *E* 302° 2 Ag 0.5 Cu 97.5 Pb Gew.-Proz. Die Grenzen der Mischungslücke im flüssigen Zustande sind nicht genauer bestimmt. Die Ag-reichen Mischkristalle enthalten wenig Pb, die Cu-reichen mehr Pb, das sich abscheidende Pb ist fast Ag- und Cu-frei. [Friedrich u. Leroux, Metallurgie **4**, 293 (1907)].

3. Magnesium-Legierungen.

Mg Pb Sn *f*~. Außer den beiden binären Verbindungen $SnMg_2$ und $PbMg_2$ treten keine Verbindungen auf. Die Fläche des

Beginns der Kristallisation $SnMg_2$-reicher Mischkristalle ist sehr stark entwickelt, so daß die der vier anderen Kristallarten von nur geringer Ausdehnung sind. Im Schnitt $SnMg_2$–$PbMg_2$ haben die beiden gesättigten Mischkristalle die Zusammensetzung 22 Mg 21 Sn 57 Pb und 19.3 Mg 1.2 Sn 79.5 Pb (Gew.-Proz.). Die Kristalle von $SnMg_2$ mit dem höheren Schmelzpunkt nehmen also erheblich mehr $PbMg_2$ in sich auf, als die tiefer schmelzenden $PbMg_2$-Kristalle $SnMg_2$ aufnehmen [v. Vegesack, Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**, 367 (1907)].

Mg Cd Zn *f*∼ *E* 250° 2 Mg 73 Cd 25 Zn (Atomproz.) [Bruni, Sandonnini u. Quercigh, Zeitschr. f. anorg. Chem. **68**, 73 (1910), **78**, 273 (1912)].

4. Kupfer-Legierungen.

Cu Sb Bi *E* fast reines Bi. Nur zwei binäre Verbindungen Cu_3Sb und Cu_2Sb. Im Schnitt Cu_3Sb–Bi eine Mischungslücke im flüssigen Zustande [Parravano u. Viviani, Gazz. chim. ital. **40** II, 1910].

Die Diagramme Cu–Al, Cu–Sn und Cu–Zn sind wegen der Reaktionen, die in den kristallisierten Legierungen auftreten, recht kompliziert. Bei der Untersuchung der ternären Legierung hat man sich auf die Feststellung der Flächen des Beginns der Kristallisation und die Angaben über die Struktur gewisser Legierungsreihen beschränkt.

Cu Ni Zn *f*∼ *E* in der Nähe des Zn. Es gehören hierher Neusilber, Argentan usw., die aus Mischkristallen bestehen. Außer diesen Handelslegierungen sind dem Ag an Farbe und Duktilität ähnlich Legierungen mit 15 bis 20 Ni, 73 bis 80 Cu und 7 Zn. Die Legierungen mit 33 bis 40 Ni, 7 bis 20 Cu und 40 bis 52 Zn (Gew.-Proz.) zeichnen sich durch Härte und Zähigkeit aus [Tafel, Metallurgie **5**, 375 u. 413 (1908)].

Cu Zn Al. Levi-Malvano, Gazz. chim. ital. **41** II, 292; **42** I, 353 (1912).

Cu Al Sn. Andrew u. Edwards, Proc. Roy. Soc. London A **82**, 568.

Cu Sn Pt. Levi-Malvano, Gazz. chim. ital. **41** II, 297 (1911).

Cu Sn Pb. Giolitti, Gazz. chim. ital. **40** I, 51 (1910).

5. Legierungen mit Metallen der Eisengruppe.

Fe Ni Cu *f*∼. Die Fläche des Beginns und des Endes der Kristallisation sowie der Verlauf der Lücke der Mischkristallreihe Fe–Cu im ternären System ist festgestellt [Vogel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**, 1 (1910)].

Fe Ni Mn *f*∼. Auch im Kristallzustande herrscht bei höheren Temperaturen Mischbarkeit in allen Verhältnissen; bei tieferen Temperaturen treten Entmischungen infolge von Reaktionen ein.

Fe Mn Cu *f*∼. Der Verlauf der Lücke der Mischkristallreihe Fe-Cu im ternären System ist verfolgt.

Ni Mn Cu *f*∼. Auch im Kristallzustande liegt bei höheren Temperaturen Mischbarkeit in allen Verhältnissen vor; bei tieferen Temperaturen treten Entmischungen infolge von Umwandlungen auf.

Fe Ni Mn Cu *f*∼. Schnitte bei konstantem Mn-Gehalt durch das Tetraeder des Vierstoffsystems von Parravano, der auch die vorhergehenden drei Dreistoffsysteme untersucht hat [Gazz. chim. ital. **42**, 2 (1912)].

Außerdem sind zahlreiche Untersuchungen über ternäre Stähle ausgeführt worden: Guillet [Les Aciers spéciaux Paris 1905], Portevin [Revue de Metallurgie 1909], Fe–C–Mn Goerens [Metallurgie **6**, 538 (1909)], Fe–C–P Wüst, Goerens [Metallurgie **5**, 73 u. 561 (1908)], Fe–C–Sb, Fe–C–Sn Goerens u. Ellinger [Metallurgie **7**, 72 u. 76 (1910)], Fe–C–V Putz [Metallurgie **3**, 635 (1906)], Fe–Si–V Vogel u. Tammann [Zeitschr. f. anorg. Chem. **58**, 76 (1908)], Fe–C–Si [Gontermann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 373 (1908)].

4. Die Phasenregel.

Ein heterogenes System (ein Gemenge von Stoffen gleicher oder verschiedener Aggregatzustände) besteht aus den Teilen: Dampf, Flüssigkeitsschichten und verschiedenen Kristallarten, die man durch mechanische Manipulationen, wie Abgießen, Filtrieren, Auslesen usw., voneinander trennen kann. Diese Teile sind bei chemisch homogenen Körpern, den Einstoffsystemen, mit den Aggregatzuständen identisch.

Um sich allgemein ausdrücken zu können, hat man für die Teile heterogener Systeme die Bezeichnung Phase eingeführt.

Die Stoffe, welche man zur Herstellung aller möglichen Gemenge unbedingt braucht, nennt man die Komponenten.

Die Bedingungen für ein bestimmtes Gleichgewicht im heterogenen System sind folgende: Es müssen die Temperatur und der Druck in allen Phasen ein und denselben Betrag haben, und die Konzentration der verschiedenen Komponenten muß in jedem Teile einer Phase ein und dieselbe sein.

Das System als solches wird durch zwei Reihen von Variabeln bestimmt:

1.	T, p	$c_1' c_2' \ldots$	$c_1'' c_2'' \ldots$	$c_1''' c_2''' \ldots$
2.	Q, v	m'	m''	m'''.

T und p bedeuten die Temperatur und den Druck, $c_1' c_2' \ldots$ die Konzentrationen der Komponenten 1, 2 ... in einer Phase, $c_1'' c_2'' \ldots$ die derselben Komponenten in einer anderen Phase usw.

Q und v bezeichnen den Wärmeinhalt und das Volumen und m', m'' ... die Massen der einzelnen Phasen.

Die Änderung der Masse einer Phase ist, solange die Masse nicht unter einen gewissen außerordentlich geringen Betrag sinkt, ohne Einfluß auf die Variabeln der ersten Gruppe. Bei Änderungen von Q und v bei konstanter Gesamtmasse verhalten sich die Systeme verschieden. Bei einem Teil derselben ändern sich die Variabeln der ersten Gruppe nicht, wenn der Wärmeinhalt Q bei konstantem Druck geändert wird, und dasselbe gilt für Änderungen des Volumens v bei konstanter Temperatur. Diese Gleichgewichte werden als vollständige, die Gleichgewichte, bei denen sich die Variabeln der ersten Gruppe ändern, dagegen als unvollständige bezeichnet. Während bei Änderung einer der Variabeln der zweiten Gruppe eine Änderung der Variabeln der ersten Gruppe nicht einzutreten braucht, ändern sich immer die Variabeln der zweiten Gruppe bei Änderung einer Variabeln der ersten Gruppe.

Als Freiheitsgrad F eines im Gleichgewicht befindlichen Systems bezeichnet man die Zahl der Variabeln erster Gruppe, welche geändert werden können, ohne daß hierbei eine Phase im System verschwindet.

Nach J. W. Gibbs besteht zwischen der Zahl der Phasen r, dem Freiheitsgrade des Systems F und der Zahl der Komponenten n die Phasenregel:

$$F = n + 2 - r.$$

Das Zutreffen der Phasenregel kann man am leichtesten nach einer von E. Riecke[1] gegebenen Ableitung einsehen.

---

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* 6, 272 (1890).

Für jede Phase wird eine Gleichung gelten, durch welche ihr Zustand definiert ist. Diese Zustandsgleichung wird die Form:

$$\varphi\,(c_1'\; c_2' \ldots p,\; T) = 0$$

haben, wo φ das Symbol einer gewissen Funktion der betreffenden unabhängigen Variabeln bedeutet. Wenn in jeder Phase alle Komponenten vorkommen, so wird die Zahl der unabhängigen Variabeln gleich sein der Zahl der Komponenten plus 2, also gleich $n+2$.

Wenn die Zahl der Phasen r gleich der Zahl der unabhängigen Variabeln ist, so wird das System eindeutig bestimmt sein, weil es dann ebenso viel unabhängige Variabeln wie Zustandsgleichungen gibt. Das System wird also keinen Freiheitsgrad haben, wenn $n+2=r$ ist, und die Zahl seiner Freiheitsgrade wird allgemein gleich sein $n+2-r$.

Man kann also die heterogenen Systeme auf Grund ihrer Freiheitsgrade klassifizieren und unterscheidet entsprechend der Zahl der Freiheitsgrade zwischen nonvarianten, uni-, di-, tri- und plurivarianten Systemen.

Die Anwendung der Phasenregel auf Ein-, Zwei- und Dreistoffsysteme wird am besten durch die geometrische Veranschaulichung ihrer Gleichgewichte erläutert.

Einstoffsysteme.

nonvariant $F=0 \quad n=1 \quad r=3$	Ein solches System kann nur in einem Punkte der p, T-Ebene, dem Tripelpunkte, existieren.
univariant $F=1 \quad n=1 \quad r=2$	Die Zustandspunkte dieser Systeme liegen auf drei p, T-Kurven, die sich im Tripelpunkte schneiden.
divariant $F=2 \quad n=1 \quad r=1$	Die Punkte auf den Feldern der p, T-Ebene, welche durch die Kurven der univarianten Gleichgewichte getrennt werden, stellen die Zustände homogener Systeme dar.

Zweistoffsysteme.

nonvariant $F=0 \quad n=2 \quad r=4$	Das nonvariante System existiert in einem Punkte des c, p, T-Raumes, dem Quadrupelpunkt.
univariant $F=1 \quad n=2 \quad r=3$	Die Zustandspunkte dieser Systeme liegen auf vier Raumkurven, die sich im Quadrupelpunkt schneiden.
divariant $F=2 \quad n=2 \quad r=2$	Die Zustandspunkte liegen auf Flächen, welche den c, p, T-Raum in die Zustandsräume teilen. Die Schnittkurven dieser Flächen sind die Raumkurven des univarianten Gleichgewichts.
trivariant $F=3 \quad n=2 \quad r=1$	Die Zustandspunkte fallen in die Zustandsräume.

Zur vollständigen Darstellung der Vorgänge im Dreistoffsystem mit fünf Variabeln reicht der dreidimensionale Raum nicht mehr hin. Man hilft sich in der Weise, daß man den Druck konstant setzt.

Wenn der konstante Druck größer als der größte Dampfdruck im System gewählt wird, so haben in dieser Darstellung die Systeme mit drei Kristallarten und einer Flüssigkeit den Freiheitsgrad Null und werden durch einen Punkt des Raumes dargestellt. Die Gleichgewichte mit drei Phasen liegen auf Raumkurven, die mit zwei auf Flächen und die mit einer Phase in gewissen Zustandsräumen.

Einschränkungen der Phasenregel.

1. Die Zahl der Freiheitsgrade eines Systems ist nicht selten kleiner als nach der Komponenten- und Phasenzahl zu erwarten ist. Diese Art der Einschränkungen kommt nur bei Mehrstoffsystemen vor. Wenn in einem Mehrstoffsystem bei einer Phasenzahl $r=2$ die Zusammensetzung beider Phasen dieselbe ist, so hat das System nur einen Freiheitsgrad. Dann finden sich bei den betreffenden Zusammensetzungen Maxima oder Minima auf den betreffenden Gleichgewichtskurven. Diese Maxima und Minima der Temperaturkonzentrationskurven können bei Änderung des Drucks bei derselben Konzentration verbleiben oder sich zu anderen Konzentrationen verschieben. Dasselbe gilt für die Maxima und Minima der Druckkonzentrationskurven bei Änderung der Temperatur.

Bei den Gleichgewichten von Dampf und Flüssigkeit ist diese Verschiebung in mehreren Fällen nachgewiesen worden.

Man hat geglaubt, die Unbeweglichkeit der Maxima und Minima als ein Kennzeichen einer chemischen Verbindung ansprechen zu dürfen. Es ist aber sehr wohl möglich, daß auch bei chemischen Verbindungen durch Mischkristallbildung eine solche Beweglichkeit eintritt.

Auf Grund von Erscheinungen, die in das Gebiet der reinen Thermodynamik fallen, läßt sich natürlich ein Merkmal für chemische Verbindungen nicht ableiten. Hierzu müssen Tatsachen herangezogen werden, welche eine atomistische Deutung zulassen.

Eine solche wäre in atomistischen Eigentümlichkeiten der Phasen von der Konzentration der Maxima und Minima zu suchen. Entsprechen dieselben dem Gesetze der multiplen Proportionen, so dürfen die betreffenden Phasen als chemische Verbindungen betrachtet werden.

2. Bei der Phasenzahl $r=3$ können in Drei- und Mehrstoffsystemen noch andere Einschränkungen eintreten, indem die Systeme

einen, zwei oder mehr Freiheitsgrade weniger haben, als ihrer Komponentenzahl nach zu erwarten ist. Die Bedingung hierfür ist, daß sich Reihen der betreffenden Systeme aus zwei bestimmten Phasen des Systems aufbauen lassen. Durch diese Bedingung wird die Zahl der unabhängigen Variabeln, nämlich der verfügbaren Konzentrationen um eine, zwei oder mehr vermindert und daher auch in derselben Weise die der Freiheitsgrade.

Beispielsweise werden sich diejenigen Schnitte der Dreistoffsysteme, welche den Punkt einer ternären Verbindung mit den Ecken des gleichseitigen Dreiecks oder die Punkte zweier ternärer oder zweier binärer Verbindungen oder die einer ternären und einer binären Verbindung miteinander verbinden, wie binäre Systeme verhalten.

Ähnliche Einschränkungen der Phasenregel werden sich bei Mehrstoffsystemen geltend machen, wenn die Phasenzahl die der Komponenten erreicht.

3. Es existieren aber auch Einschränkungen, bei denen mehr Freiheitsgrade auftreten, als nach der Komponenten- und Phasenzahl der Systeme zu erwarten sind.

Diese Einschränkungen würden bei hinreichend langsamer Änderung des Wärmeinhaltes und des Volumens der Systeme nicht bemerkt werden. Sie würden also bei strenger Erfüllung der Gleichgewichtsbedingungen nicht auftreten.

Erfordert die Umwandlung einer Molekülart in eine oder mehrere andere eine verhältnismäßig große Zeit, so erhält für Zustandsänderungen von normaler Geschwindigkeit das System für jede solche Reaktion einen Freiheitsgrad mehr, als ihm nach seiner Komponenten- und Phasenzahl zukommt.

Die Geschwindigkeit der Änderung des Wärmeinhaltes, bei der diese Einschränkung der Phasenregel zutage tritt, ist durch die Bedingung gegeben, daß die Konzentration der Molekülart mit der kleinsten Umwandlungsgeschwindigkeit in irgend einer Phase von der Geschwindigkeit ihrer Massenänderung abhängen muß.

Fälle, bei denen ein Einstoffsystem die Freiheitsgrade eines Zweistoffsystems hat, sind von Bancroft[1] und Hollmann[2] untersucht worden. Einzelne wenige binäre Legierungen verhalten sich bei ihrer Kristallisation wie Dreistoffsysteme. Dieses Verhalten

[1] *Journ. Phys. Chemistry* **2**, 143 (1898); **3**, 72, 145, 551 (1899); **5**, 182 (1901).

[2] *Zeitschr. f. phys. Chem.* **48**, 129 (1903); siehe auch Roozeboom und Aten, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **53**, 449 (1905).

wurde vom Verfasser bei den Legierungen des Al und Sb[1], des Fe und Cr[2], sowie denen des Fe und Mo[3] gefunden.

Definiert man die Komponentenzahl in der obigen Weise, so sind Einschränkungen der Phasenregel zu konstatieren. Man hat versucht, die Einschränkungen der Phasenregel durch eine geeignete Definition der Komponentenzahl wesentlich zu reduzieren, doch sind diese Versuche nicht geglückt.[4] Der von Roozeboom[5] eingeschlagene Weg der allgemeineren und konkreteren Definition der Komponentenzahl nebst dem Hervorheben der Einschränkungen der Phasenregel ist jedenfalls der übersichtlichere und dem Lernenden sicher der willkommenere.

Schlußwort.

Wenn auch der in den letzten 10 Jahren zurückgelegte Weg nicht ohne Befriedigung überblickt werden darf, so lenkt sich doch der Blick auch in die Zukunft, um die weiteren Entwicklungsfähigkeiten des Gebietes zu erfassen. Ein Teil der weiteren Arbeit ist naturgemäß auf die sicherere experimentelle und theoretische Fundierung des Gebietes zu richten.

Ferner sind noch nicht oder wenig untersuchte Metalle in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Ein fast unübersehbares Gebiet, das der Legierungen mit drei und mehr verschiedenen Metallen, liegt noch wenig berührt da. Auf diesem Gebiete sind Erfahrungen über die Verbindungsfähigkeit der Metalle, den Verlauf der Sättigungskurven ternärer Mischkristalle und über die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Zusammensetzung ternärer Mischkristalle zu sammeln.

Schließlich harren noch zahllose Spezialfragen ihrer Bearbeitung. Ein Gebiet, welches wie das der Metallkunde mit der Industrie in vielfacher Berührung steht, wird von dieser immer wieder angeregt werden, Spezialfragen gründlicher und vielseitiger zu untersuchen. Hierdurch können neue Gesichtspunkte gewonnen werden, welche auch der wissenschaftlichen Durchdringung des Gegenstandes zum Nutzen gereichen werden.

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 48, 53 (1906).
[2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 55, 402 (1907).
[3] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 55, 386 (1907).
[4] *Lehrbuch der Thermodynamik* von van der Waals u. Kohnstamm II 506. Leipzig 1912.
[5] *Die heterogenen Gleichgewichte* 16, von Bakhuis Roozeboom 1901.

Namenverzeichnis.

Sachverzeichnis.

